

## Plasmaoscillation i natriumklynger

Meibom, Peter; Østergaard, Mikko

*Publication date:*  
1996

*Document Version*  
Også kaldet Forlagets PDF

*Citation for published version (APA):*  
Meibom, P., & Østergaard, M. (1996). *Plasmaoscillation i natriumklynger*. Roskilde Universitet. Tekster fra IMFUFA Nr. 316 <http://milne.ruc.dk/ImfufaTekster/>

### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain.
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

### Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact [rucforsk@kb.dk](mailto:rucforsk@kb.dk) providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

**TEKST NR 316**

**1996**

**Plasmaoscillation i  
natriumklynger**

**Peter Meibom & Mikko Østergård**

**TEKSTER fra**

**IMFUFA**

**ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER**  
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES  
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FORSKNING OG ANVENDELSER

IMFUFA, Roskilde Universitetscenter, Postboks 260, 4000 Roskilde, Denmark

Plasmaoscillation i natriumklynger

Specialerapport af: Peter Meibom & Mikko Østergård

Vejleder: Jeppe Dyre & Jørn Borggreen

IMFUFA-tekst nr. 316/96

148 sider

ISSN 0106-6242

---

### **Abstract:**

Det absolutte tværsnit for absorption af lys er målt for enkelt-ioniserede natriumklynger indeholdende 48-60 atomer. Sådanne absorptionsprofiler, dvs. tværsnittets afhængighed af bølglængden af lyset, er bestemt ved at belyse klyngerne gennem 14 farvefiltre over intervallet 390 nm (3,2 eV) til 590 nm (2,1 eV), og siden detektere fordampningsfragmenter. Det optiske respons er domineret af en overfladeplasmon, der udfylder mellem 70 og 80 % af sumreglen.

I en tidligere undersøgelse af mindre klynger ( $N=14-48$ ) kunne absorptionsprofilerne fortolkes på en simpel måde som resultatet af sfæroidale deformationer (prolater og oblater) - i god overensstemmelse med teoretiske beregninger. I den ny serie er resultaterne mindre entydige. Forsøg på at fortolke måleresultaterne på samme måde som i den tidligere undersøgelse giver, at klyngernes form er oblat. Dette er i modstrid med samtlige teoretiske beregninger af klyngers form i dette masseinterval. Dette og andre problemer ved at bruge den gamle fortolkning på de nye data gør, at vi må konkludere at denne fortolkningsmåde ikke længere er brugbar.

En mere avanceret model for sammenhængen mellem klyngers form og absorptionsprofilerne giver til gengæld god overensstemmelse mellem teori og eksperiment.

# Forord

Dette specialeprojekt er udført ved Niels Bohr Institutets Tandem Accelerator Laboratorium (NBITAL) ved Risø. Vi har været glade for at være her og takker instituttet for at have taget godt imod os.

Undervejs i specialet har vi fået hjælp af en række mennesker, som vi gerne vil takke. En stor tak til vores vejleder på NBITAL Jørn Borggreen, der har været en stor hjælp med det eksperimentelle arbejde og gennem hele projektet har været interesseret og hjælpsom. Vi har haft mange spændende diskussioner med Sven Bjørnholm, der med sin evne til at forstå og forklare det essentielle fysiske indhold i selv ret komplicerede problemstillinger, altid er interessant at snakke med. Henrik Rasmussen har været uundværlig, når vi løb ind i problemer med computere og elektronik. Vi lærte hvor værdifuldt det var at spørge Jørgen Pedersen om råd, når der var problemer med måleopstillingen. Da detektoren ikke virkede var Kenny Hagemann en stor hjælp. Tak til folkene på værkstedet for deres hjælpsomhed. Thomas Hirschmann tillod, at vi benyttede hans endnu upublicerede resultater. Endelig en tak til vores vejleder fra RUC, Jeppe Dyre.

Opmærksomme læsere vil bemærke at siderne 53 og 54 ikke eksisterer. Dette betyder ikke, at noget af teksten er faldet ud, men er sket af hensyn til opsætningen.

Peter Meibom

NBITAL, 7. juni 1996

Mikko Østergård

*Peter Meibom*

*Mikko Østergård*



# Indhold

<b>Forord</b>	<b>iii</b>
<b>Indledning</b>	<b>ix</b>
<b>1 Natriumklynger</b>	<b>1</b>
1.1 Forenkling af Hamiltonoperatoren . . . . .	1
1.2 Middelfeltteori . . . . .	4
1.2.1 Hartree-Fock ligningerne . . . . .	5
1.2.2 Densitetsfunktional-teori og Kohn-Sham ligningerne . .	7
1.2.3 Jellium-modellen . . . . .	11
1.2.4 Fænomenologiske skalmodeller . . . . .	12
<b>2 Optisk respons</b>	<b>17</b>
2.1 Klassisk plasmonmodel . . . . .	18
2.1.1 Oscillation og egenfrekvens . . . . .	19
2.1.2 Absorptionsprofilen . . . . .	22
2.1.3 Indføring af lyset . . . . .	25
2.1.4 Deformerede klynger . . . . .	27
2.2 Thomas-Reiche-Kuhn sumreglen . . . . .	29
2.2.1 Udledning af TRK-sumregel . . . . .	29
2.2.2 Den maksimale absorptionsstyrke . . . . .	31

<b>3</b>	<b>Forudsigelse af formen</b>	<b>37</b>
3.1	Simple modeller . . . . .	38
3.1.1	Clemenger-Nilsson-modellen . . . . .	39
3.1.2	Ellipsoidal model . . . . .	47
3.2	Skalkorrektionsmetoden . . . . .	49
3.3	Sammenligning med tidligere eksperiment . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Måleopstillingen</b>	<b>55</b>
4.1	Produktion af klyngerne . . . . .	56
4.2	Ionisering og masseudvælgelse af klyngerne . . . . .	58
4.3	Belysning og detektion . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Måleresultater og databehandling</b>	<b>65</b>
5.1	Bestemmelse af $I_M$ og $I_D$ . . . . .	65
5.2	Bestemmelse af $\Phi I$ . . . . .	68
5.3	Reduktion af statistisk usikkerhed . . . . .	71
5.4	Plasmonprofiler . . . . .	75
5.5	Reproducerbarhed . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Fortolkning</b>	<b>79</b>
6.1	Absorptionsstyrke . . . . .	79
6.2	Centroide-energien . . . . .	81
6.3	Profilbredden . . . . .	83
6.4	Opsplitning af absorptionsprofilerne? . . . . .	86
6.5	Sammenligning med mere avanceret model . . . . .	92
6.5.1	Formen af potential-energi-overfladen . . . . .	92
6.5.2	Ideen i LRPA . . . . .	94
6.5.3	Sammenligning mellem eksperiment og model . . . . .	95
6.6	Konklusion . . . . .	98
<b>A</b>	<b>Masseudvælgelse</b>	<b>101</b>

<b>B</b>	<b>Vurdering af fordampningstiden</b>	<b>105</b>
B.0.1	Flyvetiden . . . . .	105
B.0.2	Fordampningstiden . . . . .	105
<b>C</b>	<b>Energifilter</b>	<b>111</b>
C.1	Energifilteret . . . . .	111
C.2	Udsmøring af beamet . . . . .	116
C.3	Einzel-linsen . . . . .	118
<b>D</b>	<b>Detektor og dataopsamling</b>	<b>123</b>
D.1	Detektion af klyngerne . . . . .	123
D.1.1	Tæller . . . . .	123
D.1.2	Dataopsamling . . . . .	126
D.2	Modifikation af detektoren . . . . .	127
D.2.1	Højfrekvent støj . . . . .	128
D.2.2	Ny printplade . . . . .	131
	<b>Litteratur</b>	<b>133</b>





# Indledning

Dette speciale handler om, hvilken information der kan opnås om formen af natriumklynger gennem måling af lysabsorptionen, så vi begynder med en kort generel snak om, hvad der menes med en klynge, hvorfor det er interessant at studere klyngers egenskaber, og hvilke forskellige slags klyngetyper der eksisterer. Derefter præsenteres kort formålet med specialet, og til sidst gives en læsevejledning.

## Hvad er en klynge ?

En klynge er en samling af atomer eller molekyler i form af mikroskopiske eller sub-mikroskopiske partikler [8]. Klyngens egenskaber er afhængige af, hvor mange konstituenten den består af. Klynger er således definerede ved ikke at indeholde tilstrækkelig mange atomer eller molekyler til at udvise faststofegenskaber. Med ordet klynge betegnes altså partikler, hvis størrelse ligger i intervallet mellem atomet og det faste stof. Dette sætter ret vide grænser for, hvor mange atomer eller molekyler en klynge kan indeholde, principielt set fra 2 til den øvre grænse, der udgøres af det faste stof. Hvor denne grænse går er et af de interessante, men endnu kun delvist besvarede, spørgsmål indenfor klyngefysik.

Klynger er karakteriseret ved, at de er opbygget af elementer, som er uskelnelige fra hinanden, dvs. det ene atom eller molekyle i klyngen kan ikke skelnes fra det andet. Hermed adskiller de sig fra molekyler, som har en bestemt rumlig struktur, hvor det i vid udstrækning er muligt at identificere de enkelte atomer, molekylet er opbygget af ud fra placeringen i molekylet og arten af atomet. Dette er også tilfældet i molekyler, der forefindes i en række isomerer.

## Hvorfor er klynger interessante ?

At opnå øget viden om klyngers egenskaber er interessant ud fra et anvendelsessynspunkt, da klynger af forskellig slags optræder inden for en række industrier. Som eksempler kan nævnes bekæmpelse af luftforurening i form af aerosoler fra biler og forbrændingsanstalter, hvor aerosolerne indgår i fotokemiske processer i atmosfæren. Fotografisk film, der består af sub-mikroskopiske korn i form af sølvklynger, kan forbedres ved at gøre kornene mindre og mere ensartede i størrelse. Viden om klynger er tillige brugbar ved fremstilling af katalysatorer, kemiske filtre og maling. Endvidere vil elektroniske komponenter sandsynligvis kunne gøres mindre ved at fordele metallklynger kontrolleret på en overflade.

Også ud fra et grundforskningssynspunkt er det spændende at studere klynger. Ved at studere hvordan bulk-egenskaber fremkommer, når klyngerne vokser i størrelse, kan man lære mere om det faste stofs egenskaber. Forskningen i klynger har desuden afsløret en række fænomener, som er specifikke for sub-mikroskopiske partikler og interessante i sig selv, hvilket f.eks. natriumklynger, som vi vil omtale nærmere nedenfor, er et eksempel på.

Endelig er studiet af klynger spændende, fordi det udgør et ægte interdisciplinært forskningsfelt, der involverer forskningsområder som atomfysik, faststoffysik, kvantekemi, termodynamik, overfladefysik, optik, krystallografi og kernefysik. Desuden er det et ret ungt forskningsområde, som først fik rigtig vind i sejlene i starten af 1980'erne. Dette tiltrak os som specialestuderende, idet vi følte, at der stadig var og er mange spændende ting at tage op inden for området.

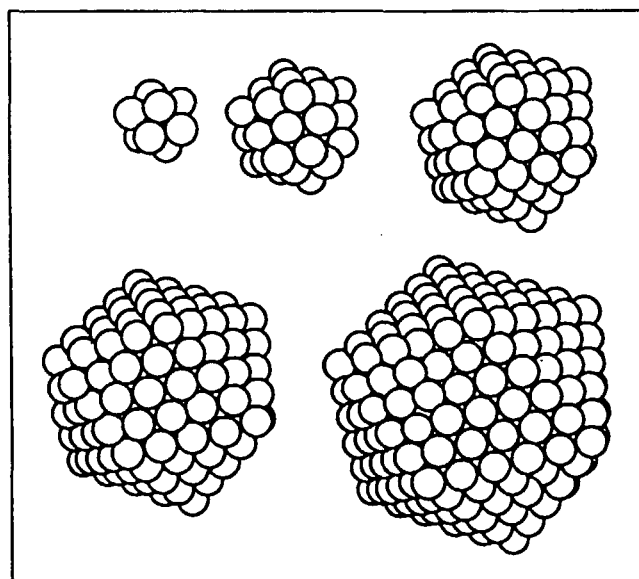
## Forskellige klyngetyper

Nogle af de forskellige slags klynger, man har undersøgt indtil videre, kan inddeles efter, om deres egenskaber er styret af partikel- eller bølgeorden. Med partikelorden menes, at klyngen opbygges af atomer, der opfører sig som små lokaliserede enheder. Opbygningen af klyngen foregår derfor som en slags kuglepakning, og de særligt stabile klyngestørrelser svarer til det antal atomer, der indgår i konstruktionen af en lukket geometrisk konfiguration.

Med bølgeorden menes, at klyngen opbygges af atomer, hvis valenselektroner tilsammen indgår i en ordnet kvantetilstand, i analogi med den ordnede elektronstruktur i atomer. Egenskaberne af klyngen er styret af denne kvantetilstand, hvilket fører til forekomsten af et periodisk system svarende til det periodiske system af de kemiske elementer, men hvor det er antallet af

valenselektroner i klyngen, der er den afgørende parameter. Det spændende er, at i modsætning til det periodiske system af de kemiske elementer, som er begrænset til ca. 100 forskellige elementer pga. at atomerne begynder at blive ustabile og henfalde, er det periodiske system af f.eks. natriumklynger meget større. Indtil videre er der konstateret bølgeorden i natriumklynger bestående af ca. 3000 atomer uden at noget tydede på, at faststofgrænsen var nær [6]. Dette gør disse klynger ret interessante, idet man dermed har mulighed for eksperimentelt at afprøve nogle af de teorier, der eksisterer for kvantiserede systemer med høje kvantetal, f.eks. teorier byggende på Bohrs korrespondensprincip.

Af klynger som er styret af partikelorden kan nævnes ædelgasklynger af neon-, argon-, krypton- eller xenon-atomer. Disse klynger er bundet sammen af van der Waals kræfter, som er kræfter mellem dipoler eller højere ordens multipoler. Forsøg med xenonklynger har vist, at atomerne i klyngen pakker sig således, at de særligt stabile klyngestørrelser svarer til såkaldte Mackay ikosaeder (se figur 0.1). Klynger af neon-, argon- eller krypton-atomer danner



**Figur 0.1:** Mackay ikosaeder. Antallet af kugler i hver klynge er henholdsvis 13, 55, 147, 309, 561. Taget fra [8]

også disse Mackay ikosaeder.

Et andet eksempel på klynger, som er styret af partikelorden, er klynger opbygget af salte, f.eks. NaCl. Disse klynger  $\{\text{NaCl}\}_n$  er bundet sammen af Coulombkræfter mellem monopoler.

Af klynger, som udviser bølgeorden, er ud over natrium især de andre alkali-metaller lithium og kalium, samt ædelmetallerne kobber, sølv og guld blevet studeret. Disse klynger opfattes som sammensat af en kvantiseret elektrongas af valenselektroner, som udveksler varme med og er indelukket af de tilhørende positive ioner, der opfører sig som klassiske partikler. Kræfterne, der binder disse klynger sammen, minder om de kræfter, som binder atomerne i et bulk-metal sammen, dvs. det er en form for metalbinding [5]. Vi vil senere i projektet beskrive natriumklynger mere indgående.

Endelig skal det nævnes, at der eksisterer andre klyngetyper, der falder udenfor de to kategorier, f.eks. carbonklynger.

### Formålet med specialet

Formålet med specialet er at opnå viden om, hvordan formen af natriumklynger afhænger af antallet af atomer i klyngen,  $N$ , ud fra måling af lysabsorptionen. Det absolutte tværsnit for absorption af lys i klyngerne måles som funktion af  $N$  og bølgelængden af lyset. Ved for hver klyngestørrelse at afbilde tværsnittet som funktion af fotonenergien fås såkaldte absorptionsprofiler. Ud fra disse grafer forsøges uddraget information om klyngernes form ved sammenligning med forskellige modeller.

Vi har målt i størrelsesintervallet  $N = 48$  til  $60$ , og dermed udvidet en tidligere måleserie, hvor profilerne blev målt fra  $N = 14$  til  $48$ .

### Læsevejledning

I dette afsnit vil vi kort redegøre for ideen med de forskellige dele af specialerapporten.

Specialet er meget traditionelt opdelt i en teoretisk del bestående af kapitel 1 til 3, en eksperimentel del bestående af kapitel 4 og 5, og til slut en diskussion af sammenhængen mellem måledata og teoretiske forudsigelser i kapitel 6. Endvidere er der 4 appendices, hvor vi beskriver dele af måleopstillingen mere indgående. At disse afsnit er kommet i appendiks er ikke et signal om, at de er ligegyldige, idet de indeholder beskrivelsen af de modifikationer af måleopstillingen, vi har foretaget, dvs. vores mere selvstændige bidrag til opstillingen. Placeringen er sket ud fra en overvejelse om, at det ville gøre beskrivelsen af måleopstillingen i kapitel 4 mere overskuelig og letlæst.

Ideen med kapitel 1 er at præsentere nogle af de grundlæggende begreber, approksimationer og modeller, som benyttes ved beregninger på natriumklynger. I kapitel 2 modelleres absorptionen af lys i klyngen, og nogle af de

begreber, som bruges til at karakterisere absorptionsprofilen, præsenteres og forklares. I kapitel 3 gennemgås forskellige teoretiske forudsigelser af, hvordan formen af klyngen udvikler sig, når klyngerne bliver større. Desuden sammenlignes resultaterne af den tidligere måleserie med disse forudsigelser.

I kapitel 4 gennemgås måleopstillingen og i kapitel 5 databehandlingen.

Alt dette giver en baggrund for den fortolkning af måleresultaterne, vi præsenterer i kapitel 6.



# Kapitel 1

## Natriumklynger

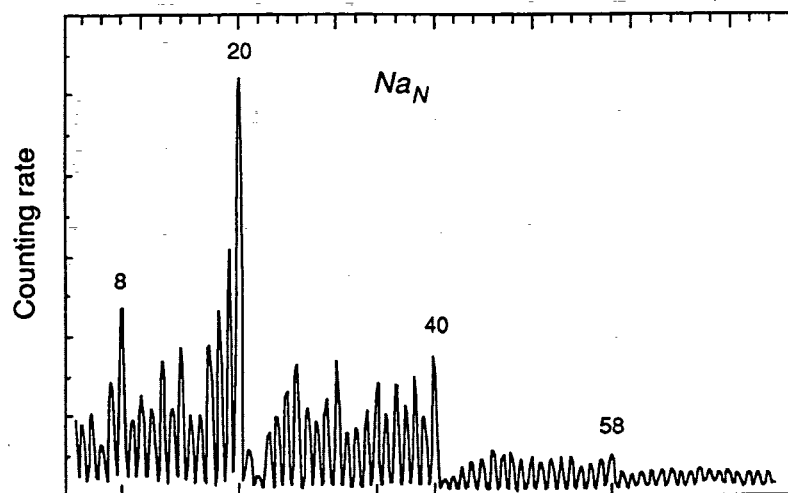
I 1984 blev intensiteten af natriumklynger som funktion af antallet af atomer i klyngen,  $N$ , målt for første gang af W. D. Knight og hans medarbejdere [30]. Forsøget, der vakte stor opsigt, påviste forekomsten af særligt stabile klynge størrelser for  $N = 8, 20, 40$  og  $58$  (se figur 1.1). Den overordnede struktur i massespektret kunne forklares ud fra ret simple kvantemekaniske modeller, som beregnede energiniveauerne for en enkelt elektron i et givet sfærisk potential. Dette viste, at de fysiske egenskaber af natriumklynger er domineret af valenselektronernes kvantisering, der følger af, at de er fermipartikler inde lukket i et lille volumen pga. påvirkningen fra de positive ioner. Forekomsten af diskrete energiniveauer med varierende afstand mellem sig fører til en så kaldt skalstruktur i klyngerne. De særligt stabile klynge størrelser, populært kaldet magiske tal, svarer til, at bestemte energiniveauer med relativ lang afstand til det næste energiniveau er blevet fyldt med elektroner. De magiske tal forklares dermed på samme måde som forekomsten af særligt stabile atomer i det periodiske system dvs ædelgasserne, og tilsvarende forekomsten af stabile atomer f.eks  $^{40}_{20}\text{Ca}_{20}$  eller  $^{208}_{82}\text{Pb}_{126}$ .

I dette afsnit vil vi gennemgå det hieraki af approksimationer, som fører til de forholdsvis simple modeller, vi benytter os af senere i specialet, nemlig den sfæriske jellium model og Clemenger-Nilsson modellen.

### 1.1 Forenkling af Hamiltonoperatoren

Vi begynder med at opskrive Hamiltonoperatoren for en neutral natriumklynge  $\text{Na}_N$  indeholdende  $N$  atomer, hvor hvert atom består af en kerne omgivet af  $Z$  elektroner ( $Z = 11$ ). Vi ignorerer spin-bane kobling, idet denne





**Figur 1.1:** Intensiteten af natriumklynger som funktion af klyngestørrelsen  $N$  [18, s. 613]

effekt ikke ser ud til at have nogen særlig betydning for metalklynger [12, s. 683].

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M} + \sum_{i=1}^Z \frac{\mathbf{p}_{\alpha i}^2}{2m} + \sum_{\beta(\neq \alpha)=1}^N \frac{1}{2} \frac{k_e (Ze)^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_{\beta=1}^N \left[ \sum_{i=1}^Z \left( -\frac{k_e Ze^2}{|\mathbf{r}_{\beta i} - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right. \right. \right. \\
 & \left. \left. \left. + \frac{1}{2} \sum_{j=1, \alpha i \neq \beta j}^Z \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha i} - \mathbf{r}_{\beta j}|} \right) \right] \right) \quad (1.1)
 \end{aligned}$$

Her er  $M$ ,  $\mathbf{P}_{\alpha}$  og  $\mathbf{R}_{\alpha}$  henholdsvis massen, impulsoperatoren og stedkoordinaten af den  $\alpha$ 'te kerne, og tilsvarende er  $m$ ,  $\mathbf{p}_{\alpha i}$  og  $\mathbf{r}_{\alpha i}$  massen, impulsoperatoren og stedkoordinaten af den  $i$ 'te elektron hørende til den  $\alpha$ 'te kerne.  $k_e = (4\pi\epsilon_0)^{-1}$ , hvor  $\epsilon_0$  er vacuumpermittiviteten.

For at forenkle problemet skelnes nu i hvert atom mellem valenselektronen og de mere bundne elektroner. Valenselektronen, der befinder sig i en  $3s$ -tilstand, er løst bundet til atomet, og atomet opnår neons stabile elektronkonfiguration, hvis valenselektronen forsvinder. I klyngen vil valenselektronen derfor ikke være bundet til et specielt atom, men vandre frit rundt i klyngen. Kvantemekanisk kan dette beskrives ved, at bølgefunktionen for valenselektronen er delokaliseret og udbredt over hele klyngen. I modsætning hertil vil de øvrige elektroner, selv når atomet indgår i en klynge, kunne beskrives med et fast sæt af bølgefunktioner, der er lokaliserede omkring

kernen af atomet. Kernen og disse bundne elektroner er "frosset fast" i én bestemt kvantetilstand, som ikke kan exciteres ved gængse temperaturer.<sup>1</sup> Derfor følges kernen og de bundne elektroner ad som én partikel.

Disse forhold er begrundelsen for, at man ved beskrivelsen af simple metaller opdeler hvert atom i en ion, bestående af kernen plus de bundne elektroner, og en valenselektron. Klyngen opfattes altså som bestående af  $N$  ioner med ladning  $+1$  og  $N$  valenselektroner, der mærker ionerne gennem det eksterne felt  $V_I$  frembragt af ionerne. Hamiltonoperatoren kan dermed forenkles til

$$H = H_I + H_{el} \quad (1.2)$$

$$H_I = \sum_{\alpha=1}^N \left( \frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\beta(\neq\alpha)=1}^N \frac{k_e e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \right) \quad (1.3)$$

$$H_{el} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_I(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \quad (1.4)$$

$$V_I(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^N V_{ps}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|) \quad (1.5)$$

$H_I$  er Hamiltonoperatoren for ionerne, og indeholder Coulombpotentialet mellem ionerne og den kinetiske energi af disse.  $H_{el}$  er Hamiltonoperatoren for valenselektronerne.  $V_{ps}$  er et såkaldt *pseudopotential*, der indeholder koblingen mellem valenselektronerne og ionerne. Selvom de bundne elektroner ikke længere indgår eksplicit i Hamiltonoperatoren, påvirker de valenselektronerne på to måder. Gennem Pauliprincippet, der forbyder valenselektronerne at komme for tæt på kernerne, pga. forekomsten af de bundne elektroner, og ved at afskærme Coulombfeltet fra kernerne, således at valenselektronerne oplever et svagere felt, der er en sum af Coulombfeltet fra kernerne og de bundne elektroner. Disse to effekter skal være indeholdt i pseudopotentialet.

Eftersom en ion er meget tungere end en valenselektron (ca. 42000 gange tungere), kan dynamikken af ionerne med god tilnærmelse enten ignoreres eller beregnes med klassisk mekanik (Born-Oppenheimer hypotesen). Dermed bliver  $H_I$  i Hamiltonoperatoren reduceret til et led, som angiver det elektrostatiske potential mellem ionerne. Dette led er konstant for faste positioner af ionerne. Den rumlige konfiguration af ionerne har dog stadig betydning, idet positionerne af ionerne indgår i pseudopotentialet. Dette betyder, at energien af valenselektronerne afhænger af ionernes positioner, således at man ved at variere disse kan minimere valenselektronernes energi.

<sup>1</sup>Excitationsenergien for en ion er ca. 20 eV, væsentlig højere end energien af det lys vi bestråler klyngen med.

Problemet er altså blevet reduceret til at løse Hamiltonoperatoren givet ved  $H_{el}$  for faste positioner af ionerne. Dette udgør dog stadig et kompliceret mange-legeme problem, som kræver yderligere simplificering for at kunne løses.

## 1.2 Middelfeltteori

Standardmåden at angribe ovenstående problemstilling på er vha. middelfeltteorier. I disse teorier gøres den antagelse, at i middel er den påvirkning en given valenselektron mærker fra de andre valenselektroner og ionerne tidsuafhængig og uafhængig af, hvilken valenselektron der betragtes. Valenselektronerne vil derfor kunne beskrives, som om de bevægede sig uafhængigt af hinanden i et middelfelt, de i fælleskab har frembragt sammen med ionerne. Det betyder, at den generelle løsning til  $H_{el}$  nemlig  $N$ -partikel bølgefunktionen  $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_N s_N)^2$  kan tilnærmes med en særlig enkel linearkombination af produkter af enkelt-partikel bølgefunktioner af formen  $\prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i s_i)$ . Enkelt-partikel bølgefunktionerne fremkommer ved at løse enkelt-partikel Schrödingerligningen  $N$  gange. Herunder vil påvirkningen fra de andre partikler alene indgå i potentialet. Middelfeltteori repræsenterer en enorm forenkling, og har vist sig i en lang række tilfælde at give forudsigelser, som er i god overensstemmelse med eksperimentelle resultater.

Enkelt-partikel Schrödingerligningerne kan konstrueres mere eller mindre avanceret, alt efter hvor god en approksimation til mange-legeme problemet, der tilstræbes. Vi vil først gennemgå konstruktionen af de selvkonsistente Hartree-Fock ligninger, hvor antagelsen om et fælles (lokalt) middelfelt for alle elektroner erstattes af en beskrivelse, hvor middelfeltet afhænger af elektronens bevægelse, dvs. hvilken kvantetilstand den befinder sig i. Derefter går vi til Kohn-Sham ligningerne, som igen er baseret på et fælles lokalt felt. Begrundelsen for at gennemgå ligningerne er, at de er udgangspunktet for de beregninger, vi sammenligner vores måleresultater med, og som vi vil give en kort overordnet gennemgang af i afsnit 6.5. Bagefter vil vi præsentere nogle fænomnologiske skalmodeller, som udmærker sig ved at være ret simple. Derfor er de velegnede til at illustrere og forklare fysiske effekter, som har betydning for vore måleresultater.

---

<sup>2</sup>Her angiver  $s_i$  spinkoordinaten.

### 1.2.1 Hartree-Fock ligningerne

Schrödingerligningen for klyngen har vi med Born-Oppenheimer approksimationen reduceret til

$$H_{el}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1.6)$$

Hvor  $H_{el}$  er givet ved ligning 1.4, og  $\Psi_i$  er  $N$ -partikel egentilstanden hørende til egenværdien  $E_i$ . Herudfra ses  $E_i$  at være givet ved

$$E_i = \frac{\langle \Psi_i | H_{el} | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \langle \Psi_i | H_{el} | \Psi_i \rangle \quad (1.7)$$

hvis  $\Psi_i$  er normeret. Forventningsværdien af  $H_{el}$  i en vilkårlig normeret tilstand  $\Psi$  er defineret som

$$\langle H_{el} \rangle_\Psi = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle \quad (1.8)$$

For grundtilstandsenergien  $E_G$  gælder for enhver normeret bølgefunktion  $\Psi$

$$E_G \leq \langle H_{el} \rangle_\Psi \text{ og } E_G = \langle H_{el} \rangle_{\Psi_G} \quad (1.9)$$

hvor  $\Psi_G$  er grundtilstanden, eller evt. en linearkombination af bølgefunktioner hørende til denne såfremt grundtilstanden er udartet. Ud fra ovenstående ligning ses, at der kan benyttes et variationsprincip til at bestemme  $\Psi_G$  og  $E_G$  approksimativt. Der vælges en mængde af bølgefunktioner,  $\Psi_{\beta_i}$ , beskrevet ved en eller flere parametre  $\beta_i$ , som man tror udgør en god tilnærmelse til  $\Psi_G$ .  $\langle H_{el} \rangle_{\Psi_{\beta_i}}$  minimeres ved at variere parametrene  $\beta_i$  under den bibetingelse, at  $\Psi_{\beta_i}$  skal være normeret. Minimumsværdien  $E_{\beta_{min}}$  og den tilhørende bølgefunktion  $\Psi_{\beta_{min}}$  vil udgøre den bedste approksimation til  $E_G$  og  $\Psi_G$ , som kan opnås med denne mængde af bølgefunktioner.

Hartree-Fock ligningerne fremkommer ved at minimere  $\langle H_{el} \rangle$  med bølgefunktioner, der er konstrueret som en Slater determinant af en  $N \times N$  matrix bestående af ortonormale enkelt-partikel bølgefunktioner.

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2 s_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

Grunden til at bruge determinanten som approksimation til den generelle bølgefunktion er, at det derved automatisk er sikret, at approksimationen er antisymmetrisk i overensstemmelse med Pauliprincippet, idet indbyrdes permutationer af  $\mathbf{r}_i s_i$ 'erne, svarer til at bytte om på søjlerne i matricen.

Indsættes en bølgefunktion af denne type i ligning 1.8, hvor  $H_{el}$  er givet ved ligning 1.4, fås [2, s. 333]

$$\begin{aligned} \langle H_{el} \rangle = & \sum_{i=1}^N \left[ \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_I(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) \right. \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \\ & \left. - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} \right] \end{aligned} \quad (1.11)$$

Her er  $\delta_{s_i s_j} = 1$  for  $s_i = s_j$  og 0 ellers.

Enkelt-partikel bølgefunktionerne og deres kompleks konjugerede udgør nu de parametre, som varieres for at minimere  $\langle H_{el} \rangle$ , under den bibetingelse at enkelt-partikel bølgefunktionerne skal være normerede. Bibetingelsen indgår i problemet vha. Lagrangemultiplikatorer [1, s. 950], der med skelen til den endelige løsning skrives som  $-\varepsilon_i$ . Herved fremkommer et sæt ligninger<sup>3</sup> til bestemmelse af de enkelt-partikel bølgefunktioner, der kombineret i en Slater determinant er den bedste approksimation til den generelle  $N$ -partikel bølgefunktion for grundtilstanden, nemlig Hartree-Fock ligningerne

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + V_I(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \left( \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \psi_i(\mathbf{r}) \\ - \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}' \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}) \delta_{s_i s_j} = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad i = 1, 2, \dots, N \end{aligned}$$

De  $N$  ligninger udgør et system af koblede, ulineære differentiaalligninger på Schrödingerform. Ud fra overensstemmelsen med Schrödingerligningen fortolkes  $\varepsilon_i$ , som energieigenværdien af den  $i$ 'te valenselektron beskrevet ved bølgefunktionen  $\psi_i$ .

Idet den totale elektrontæthed, hørende til bølgefunktionen angivet ved ligning 1.10 er  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r})|^2$ , kan leddet i parentes i ovenstående ligninger skrives som

$$\sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = k_e e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = V_H(\mathbf{r}) \quad (1.12)$$

<sup>3</sup>Generelt i variationsregningen betegnes disse ligninger Euler ligningerne [1, s. 928].

Dette led betegnes som *Hartree-leddet*. Skrevet på denne form, ses det at være det klassiske Coulombpotential for en elektron, der er omgivet af andre elektroner, som tilsammen udgør en udsmyrt negativ ladning med ladningstæthed  $-\epsilon\rho$ .

Det fjerde led i ovenstående ligninger kaldes for *exchange-leddet*. Det er en konsekvens af, at bølgefunktionen skal være antisymmetrisk. Leddet udtrykker, at for enkelt-partikel bølgefunktioner med samme spin vil rumdelen af bølgefunktionerne overlappe mindre pga. Pauliprincippet, hvorved den elektrostatiske potentielle energi mellem elektronerne vil mindskes. Leddet har strukturen  $\int V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$ , dvs. det er en integraloperator, og dermed et *ikke lokalt* potential, idet det afhænger af  $\psi_i$ 's form over hele integrationsområdet. Pga. dette er ligningerne meget komplicerede at løse, hvorfor man oftest vil finde approksimationer til exchange-leddet, der kan skrives som et *lokalt* potential, dvs. på formen  $V_{ex}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$ .

I summationen over  $j$  i Hartree- og exchange-leddet burde  $j = i$  ikke indgå i summationerne, idet den  $i$ 'te elektron ikke vekselvirker med sig selv. Problemet løser dog sig selv, ved at disse to bidrag til summationerne nøjagtigt ophæver hinanden, og da ligningerne er mindre komplicerede at løse, når  $j$  kan antage alle værdier, foretrækkes det at skrive ligningerne på denne form.

Ovenstående ligningssystem kan kun løses numerisk. Det løses iterativt ved, at der først gættes på et udtryk for Hartree- og exchange-leddet, hvorefter de tilhørende bølgefunktioner beregnes. Disse bølgefunktioner indsættes derefter i Hartree- og exchange-leddet, således at der fås et nyt udtryk for disse led, hvorefter et nyt sæt bølgefunktioner hørende til de nye potentialer kan udregnes. Når potentialerne og bølgefunktionerne ikke længere ændrer sig men reproducerer sig selv, har man fundet en såkaldt *selvkonsistent* løsning.

### 1.2.2 Densitetsfunktional-teori og Kohn-Sham ligningerne

Det kan vises, at de fysiske egenskaber ved grundtilstanden af et kvantemekanisk system kan udtrykkes som funktionaler<sup>4</sup> af densiteten hørende til grundtilstanden, dvs. at de fysiske egenskaber er bestemt ud fra densiteten. Densiteten af en  $N$ -partikel bølgefunktion er defineret som

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N) \prod_{k(\neq i)=1}^N d\mathbf{r}_k \quad (1.13)$$

<sup>4</sup>Et funktional er en afbildning fra et *funktions*-rum til et *tal*-rum. Det vil typisk være et integral.

Her angiver integralet sandsynlighedstætheden for at finde partikel  $i$  i punktet  $\mathbf{r}$ , hvorefter der summeres over alle  $N$  partikler.

Ideen bag densitetsfunktional teori er, at der ud fra Hamiltonoperatoren for et mange-elektron system kan konstrueres et energifunktional  $E[\rho]$ , der kun afhænger af tætheden  $\rho$ , og som opfylder følgende

$$E[\rho] \geq E_G \quad \text{og} \quad E[\rho_G] = E_G \quad (1.14)$$

Her er  $\rho_G$  tætheden af grundtilstandsbølgefunktionen (eller en af dem, såfremt grundtilstanden er udartet). Dette resultat<sup>5</sup> betyder, at hvis energifunktionalen er kendt, kan  $E_G$  og  $\rho_G$  bestemmes eksakt ved at minimere funktionalen ved at variere  $\rho$ , og tillige kan  $\Psi_G$  bestemmes ud fra  $E[\rho_G]$ . Hvis energifunktionalen kun kendes approksimativt, hvilket i alle konkrete udregninger er tilfældet, kan der stadig ud fra ovenstående fremgangsmåde, fås en approksimativ bestemmelse af  $E_G$  og  $\rho_G$ . Det ses, at fremgangsmåden i Hartree-Fock approksimationen og i densitetsfunktional teori begge hviler på et variationsprincip, hvor forskellen er, at i densitetsfunktional teori minimeres der ved at variere densiteten, og i Hartree-Fock ved at variere bølgefunktionen.

Lad os skrive forventningsværdien af Hamiltonoperatoren  $H_{el}$  udtrykt i ligning 1.11 på formen

$$\langle H_{el} \rangle = \int d\mathbf{r} \left\{ \tau(\mathbf{r}) + V_I(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}V_H(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \right\} + E_x \quad (1.15)$$

Her er den kinetiske energidensitet  $\tau(\mathbf{r})$  lig

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.16)$$

hvilket ses ved at integrere første led i ligning 1.11 partielt, og forudsætte enten periodiske grænsebetingelser, eller at  $\nabla \psi_i(\mathbf{r}) \rightarrow 0$  i integrationsgrænserne.  $V_I$  og  $V_H$  er defineret før, og der er benyttet at  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ .  $E_x$  er exchange energien givet ved det sidste led i ligning 1.11.

Analogt med dette skrives energifunktionalen for Hamiltonoperatoren  $H_{el}$  på formen

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left( V_I(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}V_H(\mathbf{r}) \right) + E_{xc}[\rho] \quad (1.17)$$

Her er  $T_0[\rho]$  den kinetiske energi systemet ville have, hvis elektronerne ikke vekselvirkede.  $E_{xc}[\rho]$  kaldes for *exchange-correlation* energien. Dette led skal

---

<sup>5</sup>Bevist i [29, s. 692].

indeholde de effekter, som de 3 første led ikke tager hensyn til. Det er effekten af exchange, som vi så blev medregnet i Hartree-Fock approksimationen, men på en ret kompliceret måde. Endvidere effekter som *ikke* er medtaget i Hartree-Fock approksimationen, dvs. egenskaber ved  $N$ -partikel bølgefunktionen som ikke kan approksimeres med en Slater-determinant. Disse effekter kaldes under et for korrelationseffekter.

Vi indfører bibetingelsen, at partikelantallet skal være konstant, hvilket betyder at

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N \quad (1.18)$$

Indføres denne bibetingelse vha. af en Lagrange multiplikator  $-\mu$  og minimeres  $E[\rho]$  fås

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_I(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (1.19)$$

Lad os sammenligne denne ligning med den tilhørende ligning for et system af elektroner som ikke vekselvirker, men hvor der er et eksternt potential  $V(\mathbf{r})$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V(\mathbf{r}) = \mu \quad (1.20)$$

Det ses, at de to ligninger er ens forudsat

$$V(\mathbf{r}) = V_I(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.21)$$

men idet ligning 1.20 beskriver et system af uafhængige elektroner, kan løsningen til ligningen findes ved at løse Schrödingerligningen for uafhængige partikler

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V_I(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.22)$$

hvorefter densiteten som minimerer ligning 1.19 er givet ved

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.23)$$

Ligningssystemet 1.22 er de såkaldte Kohn-Sham ligninger. Det ses, at forskellen mellem dem og Hartree-Fock ligningerne, ligger i den måde exchange-correlation effekter er blevet medregnet. Hvor Hartree-Fock ligningerne indeholdt det eksakte udtryk for exchange via en integraloperator, er fordelingen ved



Kohn-Sham ligningerne, at de medregner exchange- og correlation-effekter med et lokalt potential, dvs. et potential på formen  $V_{xc}(r)\phi(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}\phi(\mathbf{r})$ . Dette gør dem væsentligt nemmere at løse numerisk på en selvkonsistent måde.

Til gengæld har bølgefunktionerne  $\phi_i(\mathbf{r})$  ikke samme direkte fysiske fortolkning som de tilsvarende  $\psi_i(\mathbf{r})$ .  $\phi_i$ 'erne optræder som et matematisk værktøj til at opnå den approksimative grundtilstandsdensitet. Den samlede bølgefunktion er ikke givet som en Slaterdeterminant af  $\phi_i$ 'erne, og faktisk kendes den samlede bølgefunktion ikke i densitetsfunktional-teorien. På den anden side kan man indregne korrelationer ud over dem, der skyldes Pauliprincipet.

### Local density approximation

Hovedproblemet i løsningen af Kohn-Sham ligningerne er bestemmelsen af  $E_{xc}[\rho]$ .  $E_{xc}[\rho]$  kan kun bestemmes approksimativt, men der eksisterer en del mere eller mindre avancerede approksimationer. Den simpleste og mest brugte indenfor klyngefysikken er *local density approximation* (LDA). Her er  $E_{xc}[\rho]$  givet ved

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (1.24)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$  er exchange-correlation energien per elektron af en homogen elektron-gas med densiteten  $\rho$ . Denne bestemmes vha. beregninger på en uendelig homogen elektrongas med densitet  $\rho$ , der er blandet med en sky af positiv ladning med samme densitet. Derved vil effekten fra ionerne eller den positive ladning, givet ved  $V_I$ , nøjagtigt ophæve effekten af det klassiske Coulombpotential mellem elektronerne givet ved  $V_H$ , således at kun exchange-correlation leddet er tilbage. Energien per elektron kan så beregnes, hvor ud fra  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  kan udledes.

Ideen er altså at bestemme  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  ud fra beregninger på en homogen elektron-gas, og derefter indsætte den lokale densitet i punktet  $\mathbf{r}$ ,  $\rho(\mathbf{r})$ , i  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ . Det er logisk, at approksimationen vil fungere bedst i de områder af ens system, hvor densiteten varierer lidt, hvorimod approksimationen er mere tvivlsom tæt ved overfladen af klyngen, hvor densiteten varierer meget. LDA beregninger har dog vist sig at give overraskende gode resultater i en lang række tilfælde [29, s. 691].

Exchangedelen af  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  kan i ovenstående tilfælde findes ved at beregne exchange-delen af Hartree-Fock ligningerne eksakt, idet rumdelen af bølgefunktionerne for elektronerne er de simple plane bølger for frie elektroner.

Resultatet er [2, s. 334]

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} k_e e^2 \int d\mathbf{r} (\rho(\mathbf{r}))^{\frac{4}{3}} \Rightarrow \quad (1.25)$$

$$\frac{\delta E_x^{LDA}[\rho]}{\delta \rho} = - \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} k_e e^2 \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (1.26)$$

### 1.2.3 Jellium-modellen

Jellium-antagelsen eller jellium-modellen er meget brugt indenfor teoretiske beregninger på klynger, hvorfor vi kort vil præsentere den her. I jellium-modellen antages, at ladningsfordelingen af ionerne kan erstattes med en homogen sky af positiv ladning indeholdt i et endeligt volumen, dvs. den diskrete struktur af ionerne ignoreres fuldstændigt. Skyen kan enten være sfærisk eller deformeret på forskellig måde. Jellium-modellen indeholder kun én parameter, Wigner-Seitz radius ( $r_s$ ), der bestemmer den konstante tæthed af skyen  $n$

$$n = \left( \frac{4\pi}{3} r_s^3 \right)^{-1} \quad (1.27)$$

Normalt bruges bulkværdien af  $r_s$ , dvs. værdien for det faste stof.<sup>6</sup>

Potentialet fra ionerne  $V_I(r)$  bliver nu ret simpelt at beregne, idet det bliver lig Coulombpotentialet for en elektron fra en konstant positiv ladningsfordeling

$$V_I(\mathbf{r}) = k_e e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_I(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.28)$$

her er  $\rho_I(\mathbf{r}') = n f(\mathbf{r}')$ , hvor  $f(\mathbf{r}')$  er en funktion der beskriver den rumlige udstrækning af jellium-skyen. Hvis skyen antages sfærisk bliver

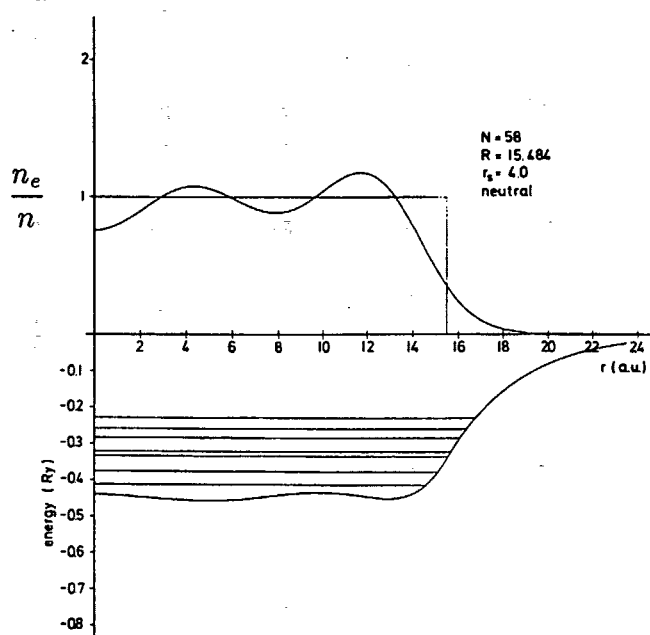
$$\rho_I(r) = n \Theta(R - r)$$

hvor  $R = r_s N^{1/3}$  er klyngens radius, og  $\Theta(R - r)$  er Heavisidefunktionen. Så kan  $V_I$  beregnes analytisk ved at løse den radiale Poissonligning med passende grænsebetingelser.<sup>7</sup> Resultatet bliver

$$V_I(r) = \begin{cases} -\frac{N k_e e^2}{2R} \left( 3 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right) & \text{for } r \leq R \\ -\frac{N k_e e^2}{r} & \text{for } r \geq R \end{cases} \quad (1.29)$$

<sup>6</sup>For natrium er denne værdi  $3.93 a_0 = 2.08 \text{ \AA}$  ved 5 K [2, s. 5]

<sup>7</sup>Grænsebetingelserne er, at  $V_I$  skal være endelig i  $r = 0$ ,  $V_I \rightarrow 0$  for  $r \rightarrow \infty$  og  $V_I$  og  $\frac{\partial V_I}{\partial r}$  skal være kontinuert over grænsefladen i  $R$ .



**Figur 1.2:**  $n_e$  er ladningstætheden af elektronskyen, og  $n$  er ladningstætheden af ionskyen.

De fleste beregninger på jellium-modellen har været inden for densitetsfunktional-teorien, hvor Kohn-Sham ligningerne er løst selv-konsistent med brug af LDA [12, s 684]. Den første som gjorde dette var W. Ekardt [21] i 1984. Pudsigt nok næsten samtidig med men helt uafhængig af publiceringen af det eksperimentelle massespektrum målt af W. D. Knights gruppe, forudsagde W. Ekardts sfæriske jellium-model den skalstruktur, som massespektret for natrium udviste. På figur 1.2, taget fra [21], er der for en neutral klynge med 58 atomer afbildet ladningstætheden gennem klyngen og det selvkonsistente, effektive enkelt-elektron potential med de tilhørende energiniveauer. Det ses af figuren, at elektronskyen er mere udsmyrt end ionskyen. Dette forhold kaldes for *spill-out* og viser sig at have stor betydning for klyngernes optiske egenskaber.

#### 1.2.4 Fænomenologiske skalmodeller

Mere simple Schrödingerligninger end Hartree-Fock og Kohn-Sham ligningerne fremkommer ud fra såkaldte fænomenologiske skalmodeller. Her antages, at middelfeltet kan udtrykkes vha. et potential, der er uafhængigt af bølgefunktionerne. Dermed bliver løsningen af Schrödingerligningen væsent-

ligt enklere, idet der ikke længere er brug for den iterative fremgangsmåde, som fører til en selvkonsistent løsning. I klyngefysikken bruges ofte et sfærisk brøndpotential (B), et sfærisk Woods-Saxon potential (WS), og et sfærisk harmonisk oscillator potential (HO), til at illustrere aspekter ved klyngernes skalstruktur. Disse potentialer er givet ved

$$V_B(r) = \begin{cases} 0 & \text{for } r < R \\ \infty & \text{for } r > R \end{cases} \quad (1.30)$$

$$V_{WS}(r) = \frac{V_0}{1 + \exp((r - R)/a)} \quad (1.31)$$

$$V_{HO}(r) = \frac{1}{2}m\omega_0^2 r^2 - A \quad (1.32)$$

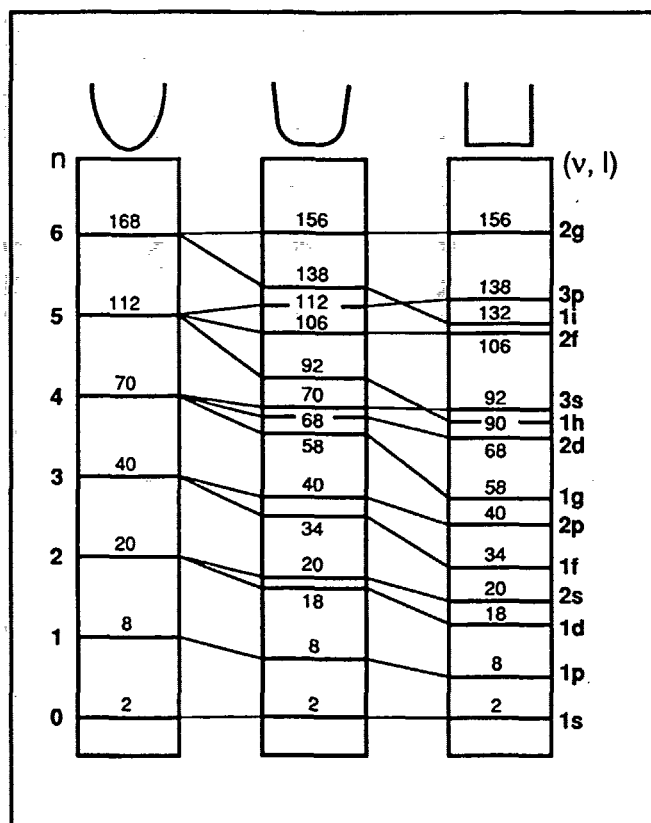
hvor  $R = r_s N^{\frac{1}{3}}$ ,  $a$  bestemmer stejlheden og  $V_0$  dybden af Wood-Saxon potentialet, og  $\omega_0$  og  $A$  bestemmer henholdsvis stejlheden og dybden af det harmoniske oscillator potential. Parametrene i disse potentialer bestemmes ved at kræve overensstemmelse med eksperimentelle data eller med mere grundlæggende selvkonsistente beregninger. Fordelen ved at bruge disse potentialer er selvfølgelig, at de er simple at løse, og alligevel giver en forståelse af forskellige aspekter ved klyngerne. Energiegenværdispektret for de 3 potentialer er afbildet på figur 1.3, som er taget fra ref. [18]. Det ses ud fra figuren, at de magiske tal 2, 8, 20, 40 reproducere af alle 3 potentialer, og 58 af Woods-Saxon- og brønd-potentialet, idet de svarer til antallet af elektroner, der går til at fylde særligt stabile energiniveauer med elektroner. Dette ledte naturligt til fortolkningen af de særligt stabile klyngestørrelser, som sfæriske klynger, der netop har fået fyldt en skal med elektroner.

Det ses også, at afstanden mellem energiniveauerne ændrer sig meget, når formen af det sfæriske potential ændrer sig. Når potentialet bliver mere firkantet i formen, sænkes energiniveauerne svarende til tilstande med højt impulsmoment relativt mere end energiniveauer svarende til tilstande med lavt impulsmoment.

Ud over de magiske tal indeholder massespektret en finstruktur (se figur 1.1), f.eks. er klyngestørrelserne 26 og 30 mere stabile end deres naboer. Denne viste sig at kunne forklares med Clemenger-Nilsson-modellen, der forudsagde, at klynger beliggende mellem mellem to skalafslutninger er deformerede. Modellen opstod ud fra Nilsson-modellen, der bruges til at beskrive deformation af kerner.

I denne model er Hamiltonoperatoren for klyngen givet ved

$$H = -\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2(\Omega_1^2 \varrho^2 + \Omega_z^2 z^2) - U\hbar\omega_0(\ell^2 - \langle \ell^2 \rangle_n) \quad (1.33)$$



**Figur 1.3:** Energiegenværdispektret for de 3 forskellige sfæriske potentialer.  $n = n_x + n_y + n_z$  er det samlede energikvantetal for den harmoniske oscillator. For Woods-Saxon- og brønd-potentialet er angivet det radiale kvantetal  $\nu$  og impulsmomentkvantetallet  $l$ . Numrene over hvert energiniveau angiver det samlede antal partikler, der skal til for at fylde op til og med det angivne niveau.

hvor  $\rho^2 = x^2 + y^2$ ,  $z$  er valgt som symmetriakse,  $\ell$  er den dimensionsløse impulsmomentoperator, og  $\langle \ell^2 \rangle_n$  er middelværdien af  $\ell^2$  taget over tilstande med samme  $n$ , hvor  $n$  er det samlede energikvantetal for en skal.

Deformationen af klyngerne modelleres således med en 3-dimensional harmonisk oscillator, hvor to af svingningsretningerne,  $x$  og  $y$ , har samme kraftkonstant beskrevet ved  $\Omega_\perp$ , mens  $z$ -retningen har en anden kraftkonstant beskrevet ved  $\Omega_z$ . Sættes  $\Omega_\perp = \Omega_z$  fås den sfæriske harmoniske oscillator.

Derudover tilføjes et anharmonisk led givet ved  $-U\hbar\omega_0(\ell^2 - \langle \ell^2 \rangle_n)$ . Ledet mindsker energien af tilstande med højt impulsmoment i forhold til tilstande med lavere impulsmoment. Dette svarer til at gøre potentialet mere firkantet, dvs. fladere i bunden og med skarpere kanter, som vi indså ud fra figur 1.3. For den sfæriske harmoniske oscillator opsplitter dette led udartningen af

tilstande med forskelligt impulsmoment, men samme  $n$ . Det ses, at midlet over  $n$  er leddet nul, dvs.  $\langle \ell^2 \rangle_n$  tilføjes for at holde middelfstanden mellem forskellige skaller konstant.

$U$  er en parameter, der afgør hvor stor opsplitningen skal være.  $U$  bestemmes ved at sammenligne de resulterende energiegenværdispektre for forskellige  $U$ , med energiegenværdispektre beregnet ud fra selvkonsistente jellium-modeller. Dette giver  $U$ -værdier i intervallet  $0.04 < U < 0.08$ .

I afsnit 3.1.1 beskriver vi Clemenger-Nilsson-modellen mere indgående i forbindelse med en generel diskussion af systematikken i deformationen af små natriumklynger.

## Kapitel 2

### Optisk respons

Det første skridt på vejen til en beskrivelse af overgangen fra det atomare niveau til makroskopisk stof har, som beskrevet i foregående kapitel, været påvisningen af en skalstruktur i klynger. Det naturlige næste skridt, efter at have bestemt de magiske tal og klyngernes stabilitetsforhold, vil derfor være at kigge nærmere på de enkelte klyngestørrelser med henblik på deres særlige karakteristika.

En nærliggende - og ofte anvendt - metode til at udvinde information om systemer på det atomare niveau, herunder klynger, er at undersøge det optiske respons. Dette har været en rig kilde til viden om atomernes elektroniske struktur, og dermed til udviklingen af kvantemekanikken. Også små metalpartiklers lysudsendelse har været genstand for interesse siden århundredets begyndelse.

Små metalklynger befinder sig et sted midt imellem, og har påkaldt sig stigende interesse den seneste halve snes år. Specielt har alkalimetalklynger, der ofte kan beskrives ved ganske simple modeller, været udsat for udforskning. Det optiske respons af natriumklynger viser sig at være domineret af en kollektiv excitation af valenselektronerne, den såkaldte overfladeplasmon eller Mie-plasmon. Et lignende fænomen kendes fra kernefysikken, hvor det går under betegnelsen *giant dipole resonance*. Disse resonanser kan frembringes ved absorption af gammakvanter i kerner, og fortolkes som en kollektiv svingning mellem protoner og neutroner, bertaget som to "legemer".

Overfladeplasmonen fortolkes på lignende vis som en kollektiv svingning af valenselektronerne i forhold til de meget tungere ioner, hvis medbevægelse der kan ses bort fra. I begge tilfælde hænger responset sammen med, at der er tale om en Fermigas, som er indelukket i et lille volumen.

Det har ved tidligere målinger vist sig at absorptionsspektret for natriumklynger af varierende størrelse kan fortolkes som resultatet af ellipsoidale deformationer af de ikke-magiske klynger [39, 11]. På denne vis bliver en måling af absorptionstværsnit indirekte en måling af klyngernes form, og resultaterne kan sammenlignes med teoretiske beregninger af den energetisk foretrukne form.

I de følgende afsnit vil vi opstille en klassisk model for lysabsorption i små metalkugler ud fra ovenstående fortolkning af overfladeplasmonen, hvorefter vi vil udlede Thomas-Reiche-Kuhn-sumreglen, der giver mulighed for hurtigt og nemt at afgøre om der er tale om kollektiv excitation.

De teoretiske forudsigelser af deformationen af klynger som funktion af deres størrelse, vil blive taget op til behandling i næste kapitel.

## 2.1 Klassisk plasmonmodel

Vi opstiller først en simpel klassisk model af ovenfor omtalte kollektive excitation af valenselektronerne for en sfærisk klynge. I et så lille system som en natriumklynge med færre end 100 atomer, kan der ganske vist ikke ses bort fra kvanteeffekter. Men da en egentlig kvantemekanisk udledning må bygge på et større modelapparat end vi her har til rådighed,<sup>1</sup> og da den klassiske model viser sig at give en god kvalitativ forudsigelse af absorptionsprofilen, vil den alligevel have værdi. Kvanteeffekter kan så efterfølgende inkorporeres.

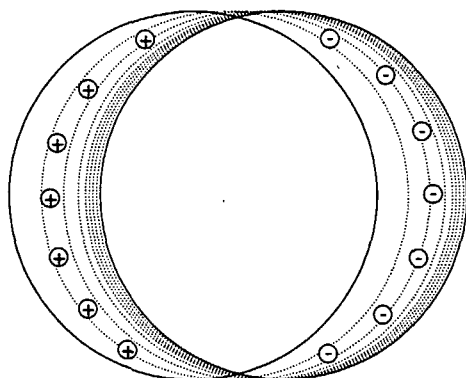
Modellen tager udgangspunkt i Jellium-approksimationen (se kapitel 1), med den tilføjelse at elektronskyen betragtes som et stift legeme, der ligesom den positive ionbaggrund opfattes som en jævn, udsmurt ladningsfordeling. Ionerne antages at være immobile, som følge af deres langt større masse, og et påtrykt svingende elektrisk felt vil blot resultere i en oscillation af elektronskyen, hvor amplituden afhænger af feltstyrken og svingningsfrekvensen.

Overfladeplasmonen er således karakteriseret ved at ladningstætheden i elektronskyen er konstant i tiden. I modsætning hertil findes også en såkaldt volumenplasmon, der kan forstås som en vekslen mellem sammentrækning og udvidelse af elektronskyen. Denne pulserende bevægelse introducerer intet samlet dipolmoment i klyngen.

Da klyngens dimensioner er af størrelsesorden 1 nm, mens lyset har en bølgelængde på mere end 300 nm, kan en dipolapproksimation anvendes, dvs.

<sup>1</sup>I almindelighed vil en kvantemekanisk udledning indenfor middelfeltteorien bygge på *Random Phase Approximation* [12, s. 680].





**Figur 2.1:** Overfladeplasmonen kan betragtes som oscillation af en udeformerbar sky af valenselektroner i forhold til en ubevægelig ionbaggrund.

at den indkommende elektromagnetiske stråling af klyngen ses som et rumligt homogent, tidsligt varierende  $\mathbf{E}$ -felt. I denne simple model antages det derfor at klyngens respons på feltet vil være fuldstændig domineret af overfladeplasmonen.

Idet vi følger [37], vil vi nu vise at en sådan klynge, ved små udsving, kan beskrives som en harmonisk oscillator, samt finde egenfrekvensen af denne. Derefter vises det at energiabsorptionen fra en harmonisk kraftpåvirkning varierer som en Lorentzfunktion af frekvensen, og endelig indføres lyset via Poyntingvektoren.

### 2.1.1 Oscillation og egenfrekvens

Ionbaggrunden tilskrives en konstant ladningstæthed, der kan udtrykkes således:

$$\rho_I(\mathbf{r}) = en\Theta(R - r) \quad (2.1)$$

hvor  $n = \frac{3}{4\pi r_s^3}$  er partikeldensiteten,  $R$  er klyngens radius og  $\Theta$  er en Heavisidefunktion. Elektronskyen vil, i den her anvendte approksimation, have samme ladningstæthed, blot med modsat fortegn, og kan i ligevægtssituationen skrives således:

$$\rho(\mathbf{r}) = -\rho_I(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

Udsving fra ligevægtstilstanden kan beskrives ved et forskydningsfelt,  $\mathbf{u}(t)$ , som er uafhængigt af rumkoordinaterne, hvorfor elektronladningstætheden i almindelighed kan skrives:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) \quad (2.3)$$

En konsekvens af superpositionsprincippet for det elektrostatiske potential er nu, at systemets samlede potentielle energi kan skrives som en sum af uafhængige bidrag fra ion-ion-vekselvirkninger, elektron-elektron-vekselvirkninger, ion-elektron-vekselvirkninger samt en arbitrær konstant. Da de to første led er konstante, behøves der udelukkende at tages hensyn til det tredje led, og den potentielle energi vil være givet ved:

$$V(\mathbf{u}) = \int \Phi_I(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) d^3r \quad (2.4)$$

idet der integreres over hele rummet, og vi har indført det elektrostatiske potential hidrørende fra ionbaggrunden:

$$\Phi_I(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_I(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (2.5)$$

Vi kan nu definere en kraftparameter:

$$\alpha = \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} V(\mathbf{u}) \quad (2.6)$$

idet der indføres et ortonormalt koordinatsystem  $\{\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_k\}$ , således at bevægelsen foregår langs  $i$ -aksen:  $\mathbf{u} = u_i \mathbf{e}_i$ . Som følge af den sfæriske symmetri, vil  $\alpha$  være ens for alle retninger. Såfremt  $\alpha$  er uafhængig af  $\mathbf{u}$ , vil der være tale om en harmonisk oscillator, idet den genoprettende kraft da går lineært med udsvinget. Indsættelse af 2.4 i 2.6 giver:

$$\alpha = \int \Phi_I(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) d^3r \quad (2.7)$$

Da  $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) = \rho((x_i - u_i)\mathbf{e}_i + x_j\mathbf{e}_j + x_k\mathbf{e}_k)$ , kan differentialkvotienten omskrives efter rækkeudvikling af  $\rho$ :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) &= \rho(\mathbf{r}) - u_i \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial x_i} + \frac{1}{2} u_i^2 \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x_i^2} - \dots \Rightarrow \\ \frac{\partial^2}{\partial u_i^2} \rho(\mathbf{r} - \mathbf{u}) &= \frac{\partial^2 \rho(\mathbf{r})}{\partial x_i^2} \end{aligned} \quad (2.8)$$

hvor det nederste udtryk gælder for små udsving. Det observeres endvidere, som en følge af den fuldstændige sfæriske symmetri for såvel  $\Phi_I$  som  $\rho$ , at:

$$\int \Phi_I \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i^2} d^3r = \int \Phi_I \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_j^2} d^3r = \int \Phi_I \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_k^2} d^3r \quad (2.9)$$

Vi kan derfor skrive:

$$\alpha = \frac{1}{3} \int \Phi_I(\mathbf{r}) \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.10)$$

Ved at indføre Laplaceoperatoren som  $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$ , hvilket gælder for en kuglesymmetrisk funktion, og foretage omskrivningen  $\int d^3r \rightarrow \int 4\pi r^2 dr$ , kan der nu integreres partielt:

$$\begin{aligned} \int \Phi_I \nabla^2 \rho d^3r &= \int_0^\infty 4\pi r^2 \Phi_I \nabla^2 \rho dr \\ &= 4\pi \left\{ \left[ \Phi_I r^2 \frac{\partial \rho}{\partial r} \right]_0^\infty - \left[ \frac{\partial \Phi_I}{\partial r} r^2 \rho \right]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial \Phi_I}{\partial r} r^2 \right) \rho dr \right\} \\ &= \int (\nabla^2 \Phi_I) \rho d^3r \end{aligned} \quad (2.11)$$

Leddene i kantede parenteser falder bort som følge af at ladningstætheden forsvinder uden for kuglen. Herefter fås, med benyttelse af Poissonligningen,  $\nabla^2 \Phi_I(\mathbf{r}) = -\rho_I/\epsilon_0$ :

$$\alpha = -\frac{1}{3\epsilon_0} \int \rho_I(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (2.12)$$

Ifølge 2.1 og 2.2 findes nu:

$$\alpha = \frac{e^2 n^2}{3\epsilon_0} \int_0^R d^3r = \frac{e^2 n^2}{3\epsilon_0} \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (2.13)$$

Idet  $n = \frac{3}{4\pi r_s^3}$  og  $R = r_s N^{1/3}$  reducerer dette til:

$$\alpha = \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_s^3} \quad (2.14)$$

Elektronskyen vil således, ved små udsving, oscillere harmonisk omkring ligevægtspunktet med en vinkelfrekvens, der er givet ved:

$$\omega_M = \sqrt{\frac{\alpha}{M}} = \sqrt{\frac{e^2 n}{3\epsilon_0 m_e}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (2.15)$$

hvor  $M = Nm_e$  er massen af elektronskyen og  $\omega_p$  er den klassiske plasmafrekvens [2]. Størrelsen  $\omega_M$  kaldes ofte Miefrekvensen efter Gustav Mie, som i 1908 udledte et udtryk for lysabsorptionen i små metalkugler [33].

Som antydnet i indledningen, vil kvanteeffekter have betydning i meget små klynger. Specielt vil der være et såkaldt elektronisk *spill-out*, hvilket vil sige at antagelsen om at valenselektronerne er begrænset til samme volumen som ionerne ikke holder. Dette kan der imidlertid nemt korrigeres for i modellen, da det blot vil give anledning til en lille reduktion af den negative ladningstæthed. Hvis  $\zeta$  angiver antallet af udenforliggende elektroner pr. arealenhed, og der ses bort fra led af højere orden som følge af krumningseffekter, vil den udledte kraftkonstant skulle korrigeres med følgende faktor:

$$\frac{N - 4\pi R^2 \zeta}{N} = 1 - 4\pi r_s^2 \zeta N^{-1/3} \quad (2.16)$$

og egenfrekvensen bliver da:

$$\omega_0 \approx \omega_M (1 - 2\pi r_s^2 \zeta N^{-1/3}) \quad (2.17)$$

Spill-out-effekten fører således til en rødforskydning af egenfrekvensen i forhold til den klassiske Miefrekvens. Da spill-out-leddet i 2.17 aftager med klyngestørrelsen som  $N^{-1/3}$ ,<sup>2</sup> må det endvidere forventes at egenfrekvensen nærmer sig Mieværdien for store  $N$ .

Det er en implicit forudsætning i modellen at der er tale om neutrale klynger. I eksperimentel henseende er det dog ofte nemmere at undersøge ioniserede klynger. En sådan ionisering er ikke umiddelbart forenelig med den her gennemførte udledning, men må intuitivt forventes at føre til en vis blåforskydning af egenfrekvensen, som følge af den større Coulomb-tiltrækning mellem ionbaggrunden og elektronskyen, og det deraf følgende mindre spill-out.

## 2.1.2 Absorptionsprofilen

Da klyngen under monokromatisk belysning vil opleve et harmonisk oscillerende **E**-felt, der rykker i elektronerne, kan lyset opfattes som en simpel

<sup>2</sup>Det antages at  $\zeta$  er uafhængig af  $N$ .

harmonisk kraftpåvirkning. Antages yderligere en uspecificeret dæmpningsmekanisme, hvor friktionskraften er proportional med hastigheden, antager bevægelsesligningen for en enkelt dimension følgende udseende:

$$M \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \lambda \frac{dx(t)}{dt} + \alpha x(t) = F_0 e^{-i\omega t} \quad (2.18)$$

$F_0$  er her en reel størrelse. Den stationære løsning til denne 2.ordens differentiaalligning i  $x(t)$  er:

$$x(t) = \frac{F_0}{M} \xi e^{-i\omega t} \quad (2.19)$$

$$\xi = \frac{1}{-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2}, \quad \omega_0^2 = \frac{\alpha}{M}, \quad \gamma = \frac{\lambda}{M}$$

Det reelle, fysiske udsving er givet ved realdelen af dette:

$$\begin{aligned} \Re(x(t)) &= \frac{F_0}{M} (\Re(\xi) \cos \omega t + \Im(\xi) \sin \omega t) \\ \Re(\xi) &= \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \\ \Im(\xi) &= \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Det differentielle arbejde på systemet, udført af den ydre kraft,  $F$ , er givet ved:

$$dA = F dr = F v dt \quad (2.21)$$

og den øjeblikkelige effektoverførsel er således:

$$\frac{dA}{dt} = F v \quad (2.22)$$

De reelle størrelser  $F$  og  $v$  ses at være givet ved:

$$F = F_0 \cos \omega t \quad (2.23)$$

$$v = \Re\left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{d}{dt}(\Re(x)) = \frac{F_0 \omega}{M} (\Im(\xi) \cos \omega t - \Re(\xi) \sin \omega t) \quad (2.24)$$

Absorptionsraten midlet over en periode,  $T = \frac{2\pi}{\omega}$ , kan nu udtrykkes:

$$\begin{aligned}
ccl\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle &= \frac{\omega}{2\pi} \int_0^T F v dt \\
&= \frac{\omega}{2\pi} \frac{F_0^2 \omega}{M} \left( \Im(\xi) \int_0^{2\pi} \frac{1}{\omega} \cos^2(\omega t) d(\omega t) - \Re(\xi) \int_0^{2\pi} \frac{1}{\omega} \sin(\omega t) \cos(\omega t) d(\omega t) \right) \\
&= \frac{F_0^2 \omega}{2M} \Im(\xi) \\
&= \frac{F_0^2}{2M\gamma} \frac{\gamma^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}
\end{aligned} \tag{2.25}$$

hvor det er anvendt at  $\int_0^{2\pi} \cos^2 u du = \pi$  og  $\int_0^{2\pi} \cos u \sin u du = 0$ .

Dette er en *Lorentzkurve*, som i almindelighed beskriver middelenergidissipationsraten, og dermed middelabsorptionsraten, som funktion af den påtrykte frekvens i en tvungen svingning.

På atomart niveau beskrives en partikels evne til at absorbere stråling i reglen med et absorptionstværsnit,  $\sigma(\omega)$ , der traditionelt defineres som følger [32, s. 451]: Hvis  $Q(\omega) d\omega$  er den strålingseffekt, der gennemstrømmer et enhedsareal ortogonalt på strømretningen i frekvensintervallet mellem  $\omega$  og  $\omega + d\omega$ , så vil størrelsen  $\sigma(\omega) Q(\omega) d\omega$  være den af partiklen absorberede effekt i samme frekvensinterval. Tværsnittet har dimensionen areal, og er en proportionalitetsfaktor, der udtrykker det forhold at absorptionen, alt andet lige, går ligefrem proportionalt med den indstrømmende effekt.

$\sigma(\omega)$  kan anskues som arealet af en helt sort flade, ortogonalt på strømretningen af strålingen, som absorberer 100%, mens der ikke sker nogen absorption af stråling, der "rammer forbi". Det må dog understreges, at tværsnittet ikke beskriver partiklens fysiske udstrækning, og at vekselvirkningen ikke er begrænset til partiklens lokalitet.

Forudsættes det nu at  $Q$  ikke afhænger af  $\omega$ ,<sup>3</sup> vil tværsnittet således, ifølge ovenstående model, afhænge af frekvensen som en Lorentzfunktion:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \frac{\gamma^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \tag{2.26}$$

Resonansbetingelsen findes let ved differentiation med hensyn til  $\omega$ , og viser sig at være  $\omega = \omega_0$  (dette er eksakt i modsætning til svingningsamplitudens

<sup>3</sup>Dette vil normalt ikke være tilfældet, men kan ved tværsnitsberegningen opnås gennem normalisering.

resonans, som er givet ved  $\omega_r = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/2}$ , og derfor kun tilnærmet kan beskrives ved  $\omega_0$ ). Herefter kan halvværdibredden findes:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{1}{2}\sigma_0 && \Leftrightarrow \\ \frac{\gamma^2\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} &= \frac{1}{2} && \Leftrightarrow \\ \gamma^2\omega^2 &= (\omega_0^2 - \omega^2)^2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Vi vil begrænse os til det tilfælde hvor  $\omega > \omega_0$ :

$$\begin{aligned} \gamma\omega &= \omega^2 - \omega_0^2 && \Leftrightarrow \\ \omega &= \frac{\gamma}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + \omega_0^2} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Kun den positive frekvens giver fysisk mening, og ved rækkeudvikling findes:

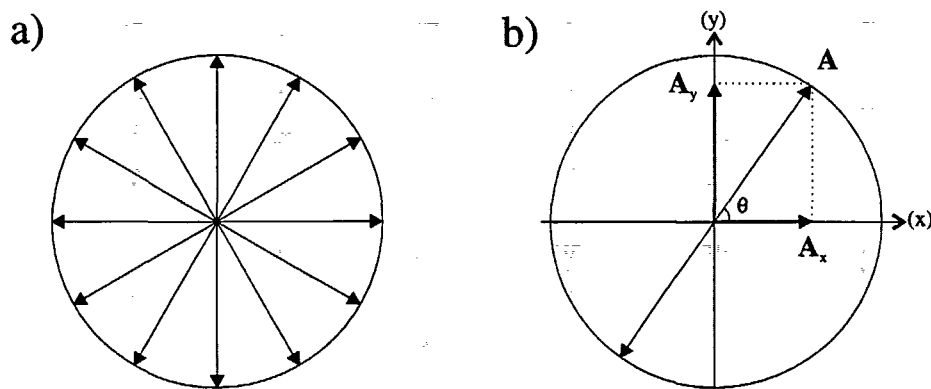
$$\omega = \frac{\gamma}{2} + \left(\omega_0^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2\right)^{1/2} = \frac{\gamma}{2} + \omega_0 + \frac{1}{2\omega_0} \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 - \frac{1}{8\omega_0^3} \left(\frac{\gamma}{2}\right)^4 + \dots \quad (2.29)$$

Halvværdibredden ses således at være  $\gamma$  for passende lille dæmpning, dvs.  $\gamma \ll 4\omega_0$ .

### 2.1.3 Indføring af lyset

For at vurdere størrelsen  $\sigma_0$  i ligning 2.26, er det nødvendigt at indføre lyset eksplicit. Problemet kan simplificeres ved at betragte en plan, lineært polariseret bølge. Dette har ingen konsekvenser for resultatet, hvilket der kan argumenteres for som følger:

Upolariseret lys kan betragtes som en tidslig sekvens af tilfældige elliptisk polariserede bølger af varierende størrelse, excentricitet og orientering, der igen hver især er beskrevet ved en superposition af to lineært polariserede bølger. Middelamplituden kan antages at være fuldstændig symmetrisk fordelt omkring udbredelsesretningen, og et ækvivalent billede vil derfor være at betragte det upolariserede lys som en række lineært polariserede bølger med ens amplitude, der springer mellem forskellige polarisationsretninger i  $xy$ -planen [28, s. 499]. Amplituden i enhver sådan tilstand kan repræsenteres ved summen af to ortogonale polarisationer:  $\mathbf{A} = \mathbf{A} \cos \theta + \mathbf{A} \sin \theta = \mathbf{A}_x + \mathbf{A}_y$  (se figur 2.2). Da energien går med kvadratet på amplituden, bliver denne en simpel sum:  $E = E_x + E_y$ .



**Figur 2.2:** a) Der springes mellem forskellige tilfældige polarisationsretninger med samme amplitude. b) Hver enkelt amplitude er givet ved summen af to komponenter.

Ligeledes kan den kugleformede elektronskys bevægelse beskrives som en superposition af uafhængige svingninger i  $x$ -retningen og  $y$ -retningen, som dog har samme kraftkonstant. De skiftende polarisationsretninger svarer således til at der pumpes energi ind i de to svingninger med skiftende vægtforhold. Men da den samlede energi blot er summen af de to svingningsenergier, vil absorptionen være den samme, som hvis al lysintensiteten var samlet i en plant polariseret bølge.

Vi vil lade lyset have udbredelsesretningen  $+e_z$ , mens  $\mathbf{E}$ -feltet svinger i  $x$ -retningen:

$$\mathbf{E} = e_x E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.30)$$

Klyngen, som befinder sig i origo, vil se et harmonisk oscillerende  $\mathbf{E}$ -felt:

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.31)$$

og derved opleve en harmonisk kraftpåvirkning:

$$F = F_0 \cos \omega t, \quad F_0 = -NeE_0 \quad (2.32)$$

Den absorberede effekt bliver således, ifølge ligning 2.25:

$$\left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle = \frac{Ne^2}{2m_e \gamma} E_0^2 \frac{\gamma^2 \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.33)$$



idet elektronskyen har massen  $Nm_e$ .

Ved en given frekvens vil tværsnittet, som defineret ovenfor, udtrykke forholdet mellem middelværdien af den absorberede effekt og middelværdien af den indkommende energistrømtæthed:

$$\sigma(\omega) = \frac{\langle \frac{dA}{dt} \rangle}{\langle S \rangle} \quad (2.34)$$

Energistrømtætheden, der har dimensionen  $\text{Wm}^{-2}$ , er middelværdien af Poyntingvektoren, som har følgende størrelse [22, s. 241]:

$$\langle S \rangle = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 \quad (2.35)$$

Resonansværdien af absorptionstværsnittet bliver således:<sup>4</sup>

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e c \gamma} \quad (2.36)$$

### 2.1.4 Deformedede klynger

Som nævnt i indledningen til kapitlet, vil ikke-magiske klynger i almindelighed antage ellipsoidale former, der afviger fra den sfæriske. Dette må naturligvis få konsekvenser for den ovenfor skitserede model. Udledningen af egenfrekvensen vil ikke længere være gyldig, og kraftkonstanten vil variere med svingningsretningen. Det vil dog være rimeligt at antage, at beskrivelsen i termer af en harmonisk oscillator til stadighed vil være en god approksimation.

En nærliggende ekstrapolation af modellen vil være at opfatte den deformede klynge som en tredimensional harmonisk oscillator med tre forskellige kraftkonstanter, svarende til de forskellige længder af principalakserne. En svingning opfattes så som en superposition af tre egensvingninger langs de tre akser, og absorptionsprofilen fra ligning 2.26 vil da skulle udtrykkes som en sum:

$$\sigma(\omega) = \sum_{i=1}^3 \sigma_{0i} \frac{\gamma_i^2 \omega^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \quad (2.37)$$

<sup>4</sup>I litteraturen optræder nogle gange en faktor  $\frac{1}{3}$  i dette udtryk, f.eks. i [38] og [18], men ikke i [20] og [39].

hvor

$$\sigma_{0i} = \frac{Ne^2}{3\epsilon_0 m_e c} \frac{1}{\gamma_i} \quad (2.38)$$

Såfremt dæmpningskonstanten  $\gamma$  ikke afhænger af egenfrekvensen,  $\omega_{0i}$ , vil de tre toppe i absorptionsspektret have samme højde. Specielt gælder det, at hvis to af principalakserne har samme længde (sfæroidal deformation), vil forholdet mellem de to absorptionstoppe være 2:1.

Egenfrekvenserne,  $\omega_{0i}$ , svarende til de tre forskellige akser i den deformerede klynge, vil ikke variere lineært med akselængden. Dette skyldes at deformationen medfører ændringer i polarisabiliteten, der angiver forholdet mellem klyngens dipolmoment og det påtrykte elektriske felt, som producerer det. For en lille, klassisk metalkugle kan polarisabiliteten,  $\alpha$ , vises at være givet ved  $R^3$  [4, Vol. 1, s. 94], hvoraf det ses at Miefrekvensen i ligning 2.15 kan udtrykkes som:

$$\omega_M^2 = \frac{Ne^2}{m_e \alpha} \quad (2.39)$$

Generelt vil resonansfrekvenserne i den deformerede klynge kunne skrives som [39]:

$$\omega_{0i}^2 = \frac{Ne^2}{m_e \alpha_i} \quad (2.40)$$

Lipparini og Stringari har, under antagelse af en ellipsoidal jellium-model, udledt et udtryk for sammenhængen mellem deformation og egenfrekvenser i grænsen for små deformationer [31]. For sfæroidale deformationer er resultatet:

$$\begin{aligned} \omega_{\perp} &= \omega_0 \left(1 + \frac{1}{3}\delta\right) \\ \omega_z &= \omega_0 \left(1 - \frac{2}{5}\delta\right) \end{aligned} \quad (2.41)$$

hvor  $\omega_0$  er egenfrekvensen i en sfærisk klynge af samme volumen<sup>5</sup> og deformationsparameteren,  $\delta$ , er givet ved:

<sup>5</sup>Udtrykkene er strengt taget udledt under forudsætning af at der intet elektronisk spill-out er:  $\omega_0 = \omega_M$ . Vi skal dog senere se stort på dette krav, og benytte dem til at beregne plasmonprofiler (kapitel 6).

$$\delta = \frac{3}{2} \frac{R_z^2 - R_{\perp}^2}{R_z^2 + 2R_{\perp}^2} \quad (2.42)$$

Ud fra disse sammenhænge kan akseforholdet i den deformerede klynge udtrykkes ved egenfrekvenserne:

$$\begin{aligned} \frac{R_{\perp}}{R_z} &= \left( \frac{1-\beta}{1+2\beta} \right)^{1/2} \\ \beta &= \frac{10}{3} \frac{\omega_{\perp} - \omega_z}{2\omega_{\perp} + \omega_z} \end{aligned} \quad (2.43)$$

## 2.2 Thomas-Reiche-Kuhn sumreglen

Lys absorberes af en klynge ved, at lyset exciterer valenselektronerne i klyngen til tilstande med højere energi. Det viser sig, at man kan udlede en øvre grænse for, hvor meget energi klyngen kan absorbere. Denne grænse følger af helt generelle relationer mellem kvantemekaniske operatorer, og bliver for dipolexcitationer udtrykt ved Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) sumreglen.

Forudsat alt lys absorberes via dipolexcitationer kan TRK-sumreglen i vort tilfælde bruges til at udregne en øvre grænse for absorptionsstyrken af klyngen. Absorptionsstyrken er defineret som integralet af tværsnittet mht. energien og grænsen er

$$S \equiv \int \sigma(E) dE \leq \frac{N 2\pi^2 e^2 \hbar}{4\pi \epsilon_0 m c} = N 1.0975 \text{ eV } \text{\AA}^2 \quad (2.44)$$

Det afgørende er, at den teoretisk bestemte øvre grænse for absorptionsstyrken er proportional med antallet af valenselektroner  $N$ . Dermed kan man vurdere, hvor mange af valenselektronerne som deltager i absorptionen af lyset, ved at udregne hvor stor en procentdel den eksperimentelt bestemte absorptionsstyrke udgør af den maksimale styrke, dvs. graden af kollektivitet kan vurderes. I kapitel 6 vil vi gøre dette.

I dette kapitel vil vi først udlede TRK-sumreglen, hvorefter vi viser, hvordan den medfører en øvre grænse for absorptionsstyrken.

### 2.2.1 Udledning af TRK-sumregel

Ifølge [9, s. 399] er oscillatorstyrken hørende til en operator  $F$  defineret som overgangssandsynligheden fra grundtilstanden  $|0\rangle$  til den exciterede tilstand

$|a\rangle$  gange excitationens energi, og summen af oscillatorstyrkerne er givet ved

$$S(F) \equiv \sum_a (E_a - E_0) |\langle a|F|0\rangle|^2 \quad (2.45)$$

hvor der summeres over det fuldstændige sæt af exciterede tilstande  $|a\rangle$ , som kan anslås ved at operere med  $F$  på tilstanden  $|0\rangle$ , og  $F$  forudsættes værende en hermitisk operator. Lad nu  $H_0$  være den uperturberede Hamiltonoperator for klyngen, således at den samlede Hamiltonoperator kan skrives på formen  $H = H_0 + F$ . Ligning 2.45 kan simplificeres vha. følgende relation

$$\begin{aligned} \langle 0|\frac{1}{2}[F, [H_0, F]]|0\rangle &= \langle 0|FH_0F|0\rangle - \frac{1}{2}\langle 0|F^2H_0|0\rangle - \frac{1}{2}\langle 0|H_0F^2|0\rangle \\ &= \langle 0|FH_0 \sum_a |a\rangle\langle a|F|0\rangle - E_0\langle 0|F \sum_a |a\rangle\langle a|F|0\rangle \\ &= \sum_a (E_a - E_0)\langle 0|F|a\rangle\langle a|F|0\rangle \end{aligned}$$

Hvor vi har benyttet, at  $H_0$  er hermitisk og  $\sum_a |a\rangle\langle a|$  er lig enhedsoperatoren. Dermed bliver

$$S(F) = \sum_a (E_a - E_0) |\langle a|F|0\rangle|^2 = \langle 0|\frac{1}{2}[F, [H_0, F]]|0\rangle \quad (2.46)$$

Hvis  $F$  er en en-partikel operator<sup>6</sup>, der kun afhænger af de rumlige koordinater

$$F = \sum_{k=1}^N F(\mathbf{r}_k) \quad (2.47)$$

og Hamiltonoperatoren  $H_0$  kun indeholder impulsen  $\mathbf{p}$  i udtrykket for den kinetiske energi

$$H_0 = \sum_k \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + V(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (2.48)$$

hvor  $m$  er elektronens masse, kan udtrykket yderligere simplificeres, idet  $V$  og  $F$  så kommuterer.

$$\begin{aligned} [H_0, F] &= \frac{1}{2m} \sum_k (\mathbf{p}_k^2 F(\mathbf{r}_k) - F(\mathbf{r}_k) \mathbf{p}_k^2) \\ &= \frac{1}{2m} \sum_k \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_k F(\mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{p}_k + \mathbf{p}_k \cdot \frac{\hbar}{i} \nabla_k F(\mathbf{r}_k) \right) \end{aligned}$$

<sup>6</sup>Dette betyder, at i den fysiske vekselvirkning, som  $F$  er udtryk for, påvirkes partiklerne af  $F$  uafhængigt af hinanden.

Her er udnyttet at  $[V, F] = 0$ ,  $[F(\mathbf{r}_j), \mathbf{p}_k^2] = 0$  når  $j \neq k$ . Endvidere benyttes at  $[F(\mathbf{r}_k), \mathbf{p}_k] = -\frac{\hbar}{i} \nabla_k F(\mathbf{r}_k)$  [4, vol II s. 135]. Dermed fås

$$\frac{1}{2} [F, [H, F]] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k (\nabla_k F(\mathbf{r}_k))^2$$

idet  $[F(\mathbf{r}_k), \nabla_k F(\mathbf{r}_k)] = 0$ . Dermed kan ligning 2.46 skrives som

$$S(F) = \langle 0 | \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k (\nabla_k F(\mathbf{r}_k))^2 | 0 \rangle \quad (2.49)$$

Det viser sig, at operatoren  $F$  for dipolexcitationer er lineær i rumkoordinaten  $\mathbf{r}_k$  for den  $k$ 'te elektron, og kan skrives på formen

$$F \propto \sum_{k=1}^N \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_k \quad (2.50)$$

Hvor  $\hat{\mathbf{e}}$  er en enhedsvektor, der angiver polarisationsretningen af lyset. Ved at indsætte  $F$  på denne form i ligning 2.49 fås

$$S(F) \propto \frac{\hbar^2 N}{2m} \quad (2.51)$$

hvilket er TRK-sumreglen.

### 2.2.2 Den maksimale absorptionsstyrke

For at få et udtryk for den maksimale absorptionsstyrke må vi behandle absorptionen af lys i klyngen kvantemekanisk. Uledningen følger Merzbacher [32, s. 439-456].

#### Tidsafhængig perturbationsteori

Hamiltonoperatoren for en ioniseret klynge  $\text{Na}_{N+1}^+$  bestående af  $N$  valenselektroner og  $N + 1$  ioner er, analogt med ligning 1.4 for en neutral klynge, givet ved

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_I(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_0$$

$$V_0 = \sum_{i=1}^N \left( V_I(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)=1}^N \frac{k_e e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right)$$

$$V_I(\mathbf{r}_i) = \sum_{\alpha=1}^{N+1} V_{ps}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|)$$

Vi forestiller os, at klyngen befinder sig i en egentilstand  $|s\rangle$  til  $H_0$ , før den absorberer lyset. Absorptionen af lyset behandles som en forholdsvis kortvarig perturbation af klyngen. Hamiltonoperatoren for den perturberede klynge  $H$  skrives på formen

$$H = H_0 + F \quad (2.52)$$

hvor den tidsuafhængige operator  $H_0$  beskriver det uperturberede system, og  $F$  er den tidsafhængige perturbation. Efter perturbationen er overstået, befinder klyngen sig i en exciteret tilstand, der kan udtrykkes som en linearkombination af egentilstandene til  $H_0$ . Hvis perturbationen er svag, dvs.  $F$  er lille i forhold til  $H_0$ , kan sandsynligheden,  $P_k(\infty)$ , for at finde klyngen i egentilstanden  $|k\rangle$  efter perturbationen er overstået, beregnes med tidsafhængig perturbationsteori [32, s. 442]. Sandsynligheden bliver

$$P_k(\infty) = |c_k(\infty)|^2 \quad (2.53)$$

$$c_k(\infty) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle k|F(t')|s\rangle e^{i\omega_{ks}t'} dt' \quad (2.54)$$

$$\omega_{ks} = \frac{E_k - E_s}{\hbar} \quad (2.55)$$

hvor  $E_i$  er energien af den  $i$ 'te egentilstand til  $H_0$ .

Vi vil bruge disse udtryk til at beregne  $P_k(\infty)$ , og starter med at finde et udtryk for  $F$ .

### Perturbationen $F$

Hvis vi negligerer klyngens spin, er klyngens vekselvirkning med lyset, dvs. med et elektromagnetisk felt, beskrevet ved følgende Hamiltonoperator [32, s. 447], [4, s. 41]

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t))^2 - e\phi(\mathbf{r}_i, t) \right) + V_0$$

$$= \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - e\phi + \frac{e}{m} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i - \frac{ie\hbar}{2m} (\nabla \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \right) + V_0$$

her er  $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$  det elektromagnetiske vektorpotential og  $\phi(\mathbf{r}, t)$  er det elektromagnetiske skalarpotential [22, s. 245]. Det andet lighedstegn følger af kommutationsrelationen  $[\mathbf{A}(\mathbf{r}_k), \mathbf{p}_k] = -\frac{\hbar}{i} \nabla_k \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_k)$  [4, vol II s. 135]. Det ses, at Hamiltonoperatoren nu er afhængig af tiden, pga. at det elektromagnetiske felt udtrykt vha.  $\mathbf{A}$  og  $\phi$  er afhængig af tiden. Idet kilderne til det elektromagnetiske felt befinder sig langt væk fra klyngen, kan potentialerne vælges, så de opfylder

$$\phi = 0 \quad \text{og} \quad \nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2.56)$$

Endvidere kan der for små lysintensiteter, ses bort fra leddet kvadratisk i  $\mathbf{A}$ . Dermed reduceres  $H$  til

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N \frac{e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i \quad (2.57)$$

hvor  $H_0$  er angivet i ligning 2.52, dvs.  $F = \sum_{i=1}^N \frac{e}{m} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i$ . Vi opfatter lyset som en bølgepakke bestående af en superposition af lineært polariserede<sup>7</sup> harmoniske plane bølger

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\omega) \hat{\mathbf{e}} \exp \left[ -i\omega \left( t - \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i}{c} \right) \right] d\omega \quad (2.58)$$

hvor  $\hat{\mathbf{n}}$  er en enhedsvektor, der angiver udbredelsesretningen af bølgen,  $A(\omega)$  er en kompleks amplitude, og  $\hat{\mathbf{e}}$  er en enhedsvektor, som angiver polarisationsretningen af lyset. Da vektorpotentialet skal være en reel størrelse må der gælde

$$A^*(\omega) = A(-\omega) \quad (2.59)$$

Betingelsen  $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$  medfører

$$\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{e}} = 0 \quad (2.60)$$

dvs. de plane bølger er transversale.

Perturbationen  $F$  er nu givet ved

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{e}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -i\omega \left( t - \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i}{c} \right) \right] A(\omega) \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_i d\omega \quad (2.61)$$

<sup>7</sup>I afsnit 2.1.3 gives der en begrundelse for det uproblematisk i at antage lyset lineært polariseret.

### Overgangssandsynligheden for perturbationen $F$ udledes

Ovenstående udtryk for  $F$  indsættes i ligning 2.54, hvorved fås

$$\begin{aligned} c_k(\infty) &= -\frac{ie}{\hbar m} \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle k | \exp\left(i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i\right) \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle A(\omega) d\omega \exp[i(\omega_{ks} - \omega)t'] dt' \\ &= -\frac{2\pi ie}{\hbar m} \sum_{i=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \langle k | \exp\left(i\frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i\right) \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle A(\omega) \delta(\omega - \omega_{ks}) d\omega \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$= -\frac{2\pi ie}{\hbar m} \sum_{i=1}^N \langle k | \exp\left(i\frac{\omega_{ks}}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i\right) \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle A(\omega_{ks}) \quad (2.63)$$

hvor der benyttes, at  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[ixt'] dt' = 2\pi\delta(x)$  og  $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\delta(a-x)dx = f(a)$ . Herudfra ses, at den eneste Fourierkomponent af lyset, som bidrager til overgangssandsynligheden fra tilstand  $|s\rangle$  til  $|k\rangle$ , svarer til frekvensen  $\omega_{ks}$ . dvs. klyngen absorberer energien  $\hbar\omega_{ks} = E_k - E_s$  fra lyset, som følge af, at den exciteres fra tilstand  $|s\rangle$  til  $|k\rangle$ .

Udtrykket for  $c_k(\infty)$  forenkles vha. dipolapproksimationen. Da bølgelængden af lyset  $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_{ks}}$  som før nævnt er meget større end klyngens dimensioner, er  $\frac{\omega_{ks}}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i \ll 1$ . Derfor kan man nøjes med at medtage første led i rækkeudviklingen af eksponentialfunktionen, nemlig 1, hvorved matrixelementet reduceres til

$$\langle k | \exp\left(i\frac{\omega_{ks}}{c} \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i\right) \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle \approx \langle k | \mathbf{p}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle \quad (2.64)$$

Matrixelementet for impulsoperatoren af den  $i$ 'te partikel  $\langle k | \mathbf{p}_i | s \rangle$  kan udtrykkes vha. matrixelementet for stedoperatoren. Vi ønsker at gøre dette, da vi under udledningen af TRK-sumreglen forudsatte, at operatoren  $F$  kun afhang af stedkoordinaterne, og vi om lidt vil benytte TRK-sumreglen.

$H_0$  er givet ved  $\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V_0$ , hvor  $V_0$  kommuterer med  $\mathbf{r}_i$ . Deraf følger

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i H_0 - H_0 \mathbf{r}_i &= \mathbf{r}_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \mathbf{r}_i = \frac{i\hbar}{m} \mathbf{p}_i \Rightarrow \\ (E_s - E_k) \langle k | \mathbf{r}_i | s \rangle &= \frac{i\hbar}{m} \langle k | \mathbf{p}_i | s \rangle \Leftrightarrow \langle k | \mathbf{p}_i | s \rangle = im\omega_{ks} \langle k | \mathbf{r}_i | s \rangle \end{aligned}$$

idet  $\mathbf{r}\mathbf{p}^2 - \mathbf{p}^2\mathbf{r} = 2i\hbar\mathbf{p}$  [4, vol. II s. 135]. Dermed kan  $c_k(\infty)$  skrives som

$$c_k(\infty) = \frac{2\pi e}{\hbar} \omega_{ks} A(\omega_{ks}) \langle k | \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle \quad (2.65)$$



### Den maksimale styrke

I gennemsnit vil klyngen absorbere energien  $\hbar\omega_{ks}|c_k(\infty)|^2$  fra lyset ved frekvensen  $\omega_{ks}$ , dvs. (se s. 24)

$$\sigma(\omega)Q(\omega)d\omega = \hbar\omega_{ks}|c_k(\infty)|^2 \quad (2.66)$$

for  $\omega \in [\omega_{ks}; \omega_{ks} + d\omega]$ . Hvor  $Q(\omega)$  nu er den strålingsenergi, der gennemstrømmer et enhedsareal ortogonalt på udbredelsesretningen i frekvensintervallet  $[\omega_{ks}; \omega_{ks} + d\omega]$ .  $Q(\omega)$  af lyset kan beregnes ud fra Poyntingvektoren for lyset,  $\mathbf{S}$ , der angiver den elektromagnetiske effekt, som strømmer gennem et enhedsareal vinkelret på udbredelsesretningen

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \mathbf{E} \times \mathbf{H} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \frac{1}{\mu_0}(\nabla \times \mathbf{A}) \\ &= -\frac{1}{c\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega A(\omega) \hat{\mathbf{e}} \exp \left[ -i\omega \left( t - \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i}{c} \right) \right] d\omega \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} \omega' A(\omega') (\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{e}}) \exp \left[ -i\omega' \left( t - \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i}{c} \right) \right] d\omega' \\ &= -\frac{1}{c\mu_0} \hat{\mathbf{n}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \omega \omega' A(\omega) A(\omega') \exp \left[ -i(\omega + \omega') \left( t - \frac{\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r}_i}{c} \right) \right] \end{aligned}$$

her er benyttet at  $\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\omega}{c} \hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{A}$ , og  $\hat{\mathbf{e}} \times (\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{e}}) = \hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{e}}(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{n}}) = \hat{\mathbf{n}}$  pga. ligning 2.60. Den totale energi der strømmer gennem et enhedsareal vinkelret på udbredelsesretningen bliver

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{n}} dt = \frac{4\pi}{c\mu_0} \int_0^{+\infty} \omega^2 |A(\omega)|^2 d\omega \quad (2.67)$$

hvilket fås ved igen at benytte  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[ixt] dt' = 2\pi\delta(x)$  og ligning 2.59. Dermed er  $Q(\omega)$  lig

$$Q(\omega) = \frac{4\pi}{c\mu_0} \omega^2 |A(\omega)|^2 = 4\pi\epsilon_0 c \omega^2 |A(\omega)|^2 \quad (2.68)$$

Ved at sammenligne udtrykket for  $c_k(\infty)$ , ligning 2.65, med ovenstående udtryk fås

$$|c_k(\infty)|^2 = \frac{4\pi^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar^2} Q(\omega_{ks}) |\langle k | \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle|^2 \quad (2.69)$$

Dette udtryk indsættes i ligning 2.66, og vi forudsætter, at  $Q(\omega)$  er uafhængig af  $\omega$ , dvs.  $Q(\omega) = Q(\omega_{ks})$ , hvilket giver

$$\sigma(\omega)d\omega = \frac{4\pi^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 c \hbar^2} \hbar\omega_{ks} |\langle k | \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle|^2 \quad (2.70)$$

Absorptionsstyrken fremkommer ved at integrere tværsnittet over energien, dvs. frekvensen gange  $\hbar$ . Hvis lyset gennemløber alle frekvenser, vil det excitere alle de tilstande, det er muligt at excitere med dipolstråling. Derfor skal der i ovenstående udtryk, når der integreres over frekvensen på venstre side, summeres over samtlige tilstande, der kan nås med dipoloperatoren  $\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}$ , på højre side. Ved brug af TRK-sumreglen ligning 2.51 findes

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \sigma(E) dE &= \hbar \int_0^\infty \sigma(\omega) d\omega = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{4\pi \epsilon_0 c \hbar^2} \sum_k \hbar \omega_{ks} |\langle k | \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \hat{\mathbf{e}} | s \rangle|^2 \\ &= \frac{N 2\pi^2 e^2 \hbar}{4\pi \epsilon_0 m c} \end{aligned} \quad (2.71)$$

Dermed har vi udledt ligning 2.44.

## Kapitel 3

### Forudsigelse af formen

Det er i foregående kapitel nævnt, hvorledes det optiske respons af natriumklynger ofte kan fortolkes gennem ellipsoidale deformationer. Mere indviklede deformationer kan naturligvis også tænkes, men med den i forsøget givne opløsning er der intet eksperimentelt grundlag for at inkludere disse. Med et sideblik til den tidligere publicerede forsøgsrække for natriumklynger med mellem 14 og 48 atomer [11] vil det derfor være af interesse at gennemgå en simpel model, der beskriver simple aksiale deformationer af klyngerne.

Modellen tager udgangspunkt i den tredimensionale harmoniske oscillator. En sådan er tidligere af Nilsson blevet brugt til at beskrive stabilitetsforhold og deformationer i kerner [34], og er siden blevet overført til klynger som den i kapitel 1 omtalte Clemenger-Nilsson-model [15]. I dette kapitel vil vi bruge den til at se nærmere på hvilke deformationer, der kan forventes for natriumklynger i det her relevante størrelsesinterval. Som i sidste kapitel gælder det, at modellen egentlig udtaler sig om neutrale klynger, men ioniseringen spiller ingen rolle for det principielle indhold, og forventes primært at have betydning gennem en reduktion af spill-out-effekten.

Vi skal til en begyndelse rekapitulere visse almene træk ved den harmoniske oscillator, hvorefter Clemenger-Nilsson-modellen præsenteres mere indgående. Denne tillader i sin oprindelige form kun sfæroidale deformationer (dvs. at to af akserne er udartede, hvilket giver rene prolate og oblate former). Den kan dog nemt udvides til at omfatte alle ellipsoidale deformationer [39], hvilket efterfølgende skal tages op. Til sammenligning skal også kort præsenteres nogle mere avancerede beregninger af Frauendorf og Pashkevich [23], byggende på den såkaldte skalkorrektionsmetode. Endelig vil vi sammenligne resultaterne af disse forskellige modeller med resultatet af ovenfor nævnte måleserie, og derved give baggrunden for nærværende målinger, samt

angive hvilke forventninger modellerne kan give anledning til.

### 3.1 Simple modeller

En tredimensional harmonisk oscillator er i almindelighed beskrevet ved følgende Hamiltonoperator:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \sum_{i=1}^3 \frac{1}{2} m \omega_i^2 x_i^2 \quad (3.1)$$

Egenfunktioner til denne operator kan udtrykkes som tripleprodukter af egenfunktioner hørende til hver akseretning, hvilket muliggør en simpel ekstrapolation af egenværdiligningen for det endimensionale tilfælde:

$$\Psi_{n_1 n_2 n_3} = \Psi_{n_1}(x_1) \Psi_{n_2}(x_2) \Psi_{n_3}(x_3) \Leftrightarrow \quad (3.2)$$

$$H \Psi = \left( \hbar \omega_1 \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_2 \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_3 \left( n_3 + \frac{1}{2} \right) \right) \Psi \quad (3.3)$$

I det sfæriske tilfælde, hvor  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ , kan egenværdierne udtrykkes som  $E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{3}{2} \right)$ , hvor energikvantetallet,  $n$ , er summen af energikvanter i de tre akseretninger. Der er således tale om en høj grad af udartning. Bestemmelsen af udartningsgraden (idet der ses bort fra spin) er analog til det kombinatoriske problem om på hvor mange måder  $n$  identiske kugler kan fordeles i tre forskellige beholdere:<sup>1</sup>

$$g(n) = \frac{(n+2)!}{n!2!} = \frac{1}{2}(n+1)(n+2) \quad (3.4)$$

Når der tages højde for spin-udartning kan også de magiske tal findes, som er vist på figur 1.3 i kapitel 1:

$$N = \sum_{j=0}^n (j+1)(j+2) = \frac{1}{3}(n+1)(n+2)(n+3) \quad (3.5)$$

<sup>1</sup>Dette svarer til at finde antallet af kombinationer af en sekventiel følge af  $n$  identiske kugler og to identiske tændstikker.

En løsning af egenværdiproblemet i sfæriske koordinater kan opnås ved brug af potensrækkemetoden.<sup>2</sup> Derved kan de til hver  $n$ -værdi hørende værdier af impulsmomentkvantetallet,  $l$ , identificeres:

$$l = n, n-2, n-4, \dots, l = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

Her ud fra kan energitilstandene i den isotrope harmoniske oscillator udtrykkes med den i kerne- og klyngefysikken herskende nomenklatur, hvor det primære kvantetal foretager en fortløbende nummerering af energiniveauerne hørende til en given værdi af  $l$ :

$$\begin{aligned} n=0 &\longrightarrow 1s \\ n=1 &\longrightarrow 1p \\ n=2 &\longrightarrow 1d, 2s \\ n=3 &\longrightarrow 1f, 2p \\ n=4 &\longrightarrow 1g, 2d, 3s \\ &\text{etc.} \end{aligned} \quad (3.7)$$

### 3.1.1 Clemenger-Nilsson-modellen

Clemenger-Nilsson-modellen er en fænomenologisk potentialmodel i form af en sfæroidal harmonisk oscillator med tilføjelse af et anharmonisk korrektionsled. Sidstnævnte har til formål at sikre en stærkere binding af tilstande med højt impulsmoment, idet de ovenfor viste udartninger ophæves:

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2(\Omega_1^2 \varrho^2 + \Omega_z^2 z^2) - U\hbar\omega_0(\ell^2 - \langle \ell^2 \rangle_n) \\ \varrho &= x^2 + y^2 \\ \langle \ell^2 \rangle_n &= \frac{1}{2}n(n+3) \end{aligned} \quad (3.8)$$

$\ell^2$  er en dimensionsløs impulsmomentoperator, hvor de indgående sted- og impulskoordinater skales med svingningsfrekvensen i den pågældende akseretning. Den er på denne vis konstrueret som en ellipsoidal analog til den sfæriske impulsmomentoperator [16, s. 90]. Det kan ved indsættelse verificeres at udtrykket  $\frac{1}{2}n(n+3)$  svarer til middelværdien af  $l(l+1)$  for en fuld skal (som er sfærisk). Effekten af det anharmoniske led er allerede beskrevet i forbindelse med gennemgangen af de fænomenologiske skalmodeller afsnit 1.2.4.

<sup>2</sup>Se f.eks. [14].

Oscillatordelen ( $U = 0$ ) fortolkes som det harmoniske potential hver enkelt valenselektron mærker i en klynge, der er deformeret således at  $\Omega_{\perp} R_{\perp} = R_0$  og  $\Omega_z R_z = R_0$ .  $R_{\perp}$  og  $R_z$  angiver semiakserne i sfæroiden, mens  $R_0$  er radius for en kugle med samme volumen. En sådan volumenbevarelsesrestriktion medfører betingelsen  $\Omega_{\perp}^2 \Omega_z = 1$ .

En følge af denne fortolkning er, at egenfrekvenserne langs de tre akseretninger er givet ved  $\omega_i = \frac{R_0}{R_i} \omega_0$ . Dette kan der argumenteres for ved at betragte ækvipotentiafladerne: I det sfæriske tilfælde vil elektrondensiteten udelukkende være en funktion af radius, og ækvipotentiafladerne må være kugleformede. En sfæroidal deformation af ionbaggrunden formodes ikke at føre til ændringer af densiteten af denne, der betragtes som konstant indenfor sfæroiden. Det er således naturligt at forvente sfæroidale ækvipotentiaflader i dette tilfælde. Specielt kan det antages at sfæroidens overflade har samme potentialværdi som kugleoverfladen ville have haft under fravær af deformation. Heraf følger:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \omega_i^2 R_i^2 &= \frac{1}{2} m \omega_0^2 R_0^2 \Leftrightarrow \\ \omega_i &= \frac{R_0}{R_i} \omega_0 = \Omega_i \omega_0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Idet vi fortsat sætter  $U$  til 0, kan egenværdierne således udtrykkes:<sup>3</sup>

$$E(n_x, n_y, n_z) = \hbar \omega_0 \left( (n_x + n_y + 1) \Omega_{\perp} + (n_z + \frac{1}{2}) \Omega_z \right) \quad (3.10)$$

Da imidlertid  $\Omega_{\perp}$  og  $\Omega_z$  er indbyrdes afhængige gennem kravet om volumenbevarelse, kan de udtrykkes gennem en enkelt deformationsparameter,  $\eta$ . Denne defineres som differensen mellem de to semiakser divideret med middelfradius:

$$\eta = 2 \frac{R_z - R_{\perp}}{R_z + R_{\perp}} \quad (3.11)$$

$\eta = 0$  giver således det sfæriske tilfælde, mens  $\eta = \pm 1$  giver en henholdsvis prolat og oblat form med akseforhold 1:3. Ved brug af volumenbevarelsesbetingelsen samt ovenstående sammenhænge mellem  $R_i$  og  $\Omega_i$  fås så:

<sup>3</sup>Værdien af  $\hbar \omega_0$  er i og for sig ikke relevant i forhold til denne diskussion, men den kan estimeres ved, at den radielle udstrækning af bølgefunktionerne svarer til middelt kvadratradius af en jævn, sfærisk densitet. Den viser sig så at kunne udtrykkes ved:  $\hbar \omega_0 \approx \epsilon_F N^{-1/3}$  [16, Appendiks A].

$$\begin{aligned}\Omega_1 &= \left(\frac{2+\eta}{2-\eta}\right)^{1/3} \\ \Omega_z &= \left(\frac{2+\eta}{2-\eta}\right)^{-2/3}\end{aligned}\quad (3.12)$$

Energien af en elektron kan derfor udtrykkes som funktion af  $n$ ,  $n_z$  og  $\eta$ . Nilsson [34] beregnede systemets samlede elektroniske energi som en sum af enkelttilstandsenergi:

$$E_{tot} = \frac{3}{4} \sum_{i=1}^N E(n, n_z, \eta) \quad (3.13)$$

Udtrykket udmærker sig ved sin enkelhed og ved stemme godt overens med Hartree-Fock-beregninger [16]. Ved at minimere denne funktion med hensyn til  $\eta$  kan man opnå en forudsigelse af deformationen af forskellige klyngestrukturer og et estimat af den energi, der vindes ved deformationen. For minimeringsberegningen betyder tilføjelsen af det anharmoniske led imidlertid, at den cartesiske basis ikke længere er hensigtsmæssig. Ligeledes vil en sfærisk basis være en dårlig tilnærmelse for stærkt deformerede klynger, hvorfor en cylindrisk basis normalt foretrækkes. Da resultatet af beregninger med denne model derfor præsenteres i en sådan basis, og det i øvrigt er af interesse at kende sammenhængen mellem kvantetallene i de forskellige baser, skal en fremgangsmåde til et sådant basisskift kort opridses, hvorefter det fremkomne Nilsson-diagram vises.

### Skift til cylindrisk basis

Kvantetallene i en cylindrisk basis er oscillatorens primære kvantetal,  $n$ , antallet af svingningskvanter i symmetriaksens retning,  $n_z$ , og kvantetallet for impulsmomentets projektion på symmetriaksen, der normalt betegnes  $\Lambda$ .

Vi indfører til brug ved basisskiftet skabelses- og annihilationsoperatorer for den harmoniske oscillator, idet vi anvender samme fasekonvention som [16, s. 88-91] og [9, Vol. 2, s. 231-233]:

$$\begin{aligned}c_1^\dagger &= \left(\frac{m\omega_1}{2\hbar}\right)^{1/2} \left( ix_1 + \frac{p_1}{m\omega_1} \right) \\ c_2^\dagger &= \left(\frac{m\omega_2}{2\hbar}\right)^{1/2} \left( x_2 - i\frac{p_2}{m\omega_2} \right) \\ c_3^\dagger &= \left(\frac{m\omega_3}{2\hbar}\right)^{1/2} \left( ix_3 + \frac{p_3}{m\omega_3} \right)\end{aligned}\quad (3.14)$$

Annihilationsoperatorerne,  $c_j$ , er givet ved de hermitisk konjugerede af  $c_j^\dagger$ .

Hamiltonoperatoren kan så udtrykkes ved:

$$H = \sum_{j=1}^3 H_j = \sum_{j=1}^3 \hbar\omega_j (c_j^\dagger c_j + \frac{1}{2}) \quad (3.15)$$

Nu defineres operatorerne

$$c_\pm^\dagger = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (c_1^\dagger \mp c_2^\dagger) \quad (3.16)$$

der opfylder følgende kommutatorrelationer:

$$[c_\pm, c_\pm^\dagger] = 1, \quad [c_\mp, c_\pm^\dagger] = 0, \quad [c_\pm, c_z^\dagger] = 0 \quad (3.17)$$

Endvidere ses det at

$$c_+^\dagger c_+ + c_-^\dagger c_- = c_1^\dagger c_1 + c_2^\dagger c_2 \quad (3.18)$$

Idet  $\omega_1 = \omega_2$  kan det ved indsættelse af 3.14 i 3.16 verificeres at

$$c_+^\dagger c_+ - c_-^\dagger c_- = \frac{1}{\hbar} (x_1 p_2 - x_2 p_1) \quad (3.19)$$

Sammenfattende kan Hamiltonoperatoren og operatoren for impulsmomentets komponent langs symmetriaksen altså skrives som:

$$\begin{aligned} H &= \hbar\omega_\perp (c_+^\dagger c_+ + c_-^\dagger c_- + 1) + \hbar\omega_z (c_3^\dagger c_3 + \frac{1}{2}) \\ L_z &= \hbar (c_+^\dagger c_+ - c_-^\dagger c_-) \end{aligned} \quad (3.20)$$

og der eksisterer egentilstande som opfylder:

$$\begin{aligned} c_+^\dagger c_+ |n_+ n_- n_z\rangle &= n_+ |n_+ n_- n_z\rangle \\ c_-^\dagger c_- |n_+ n_- n_z\rangle &= n_- |n_+ n_- n_z\rangle \\ c_z^\dagger c_z |n_+ n_- n_z\rangle &= n_z |n_+ n_- n_z\rangle \end{aligned} \quad (3.21)$$

De i 3.16 indførte operatorer skaber altså energikvanter som bidrager med henholdsvis et positivt og et negativt kvant til impulsmomentets  $z$ -komponent. For tilstande mærket  $(n, n_z, \Lambda)$  gælder altså:



$$\begin{aligned} n &= n_x + n_y + n_z = n_+ + n_- + n_z \\ \Lambda &= n_+ - n_- \end{aligned} \quad (3.22)$$

Dette betyder at der for lige antal svingningskvanter i  $xy$ -planet ( $n - n_z$  lige) vil være netop én tilstand for hvilken  $n_+ = n_- = \frac{n - n_z}{2}$ , dvs.  $\Lambda = 0$  - mens der vil være  $\frac{n - n_z}{2}$  dobbelt udartede tilstande med  $|\Lambda| = 2, 4, 6, \dots, n - n_z$ .<sup>4</sup>

For  $n - n_z$  ulige, vil der være  $\frac{n - n_z + 1}{2}$  dobbelt udartede tilstande med  $|\Lambda| = 1, 3, 5, \dots, n - n_z$ .

### Nilsson-diagrammet

De forskellige informationer, der kan uddrages fra Clemenger-Nilsson-modellen, kan på en overskuelig måde sammenfattes i et såkaldt Nilsson-diagram (figur 3.1). Diagrammet viser energierne af de enkelte tilstande som funktion af deformationsparameteren  $\eta$ . Der skelnes ikke her mellem positive og negative værdier af  $\Lambda$ . Bemærk at energiskalaen udtrykkes i enheder af  $\hbar\omega_0$ . Da denne energi som omtalt i fodnote 3 varierer med klynge størrelsen som  $N^{-1/3}$ , vil afstanden mellem energiniveauerne ligeledes variere med klynge størrelsen. De relative energienheder gør dog diagrammet gyldigt for alle klynge størrelser.

De med tal markerede punkter angiver energien af den højeste besatte tilstand, mens selve tallet giver antallet af besatte tilstande (og dermed klynge størrelsen). Deformationsparameteren er her fundet ved numerisk at minimere ligning 3.13 - nu inklusive det anharmoniske led. Energiniveauerne for en given klynge størrelse kan så umiddelbart aflæses ved skæringspunkterne mellem en lodret linie gennem den til  $N$  svarende værdi af  $\eta$  og energiniveaukurverne.

Energien i 3.13 har i mange tilfælde to minima (svarende til både en prolat og en oblat form), hvoraf kun det laveste er vist. Dette har bl.a. den konsekvens, at diagrammet ikke kan forstås som blot en sekventiel opfyldning af tilstande. Ved overgangene fra prolat til oblat form (f.eks. fra 4 til 5, eller fra 13 til 14) sker der et skift mellem de to minima, hvilket fører til en generel ommøblering i den halvfulde  $n$ -skal. Punkt 4 må altså forstås således at der ligger 2  $p$ -elektroner ved 4-tallet ( $\lambda = 0$ ), mens det for punkt 6 gælder at alle fire  $p$ -elektroner ligger her ( $\lambda \neq 0$ ). Går man videre til 7, vil der ligge

<sup>4</sup>I et aksialsymmetrisk system kan energien ikke afhænge af fortegnet på  $\Lambda$ . Bemærk i øvrigt at hver tilstand har plads til to elektroner.

en enkelt elektron ved 7-tallet og 4 på niveaukurven umiddelbart under, i overensstemmelse med udartningsforholdene for de enkelte niveaukurver.

Den generelle tendens, der kan uddrages af diagrammet, er at klyngerne tenderer mod at være prolate ved begyndelsen af en ny skal, for så omtrent midtvejs at skifte til oblat form, mens klynger med fyldte skaller er sfæriske. Midt i en skal, hvor overgangen fra prolat til oblat sker, vil de to energiminima i almindelighed ligge tæt, således at der kan tænkes at være sameksistens af de to former.

En intuitiv forståelse af dette mønster kan opnås ved at betragte sammenhængen mellem semiaksens størrelse og svingningsfrekvensen i en given retning (ligning 3.9). Jo længere semiaksen er, des mindre vil energikvanterne i den retning være. Det vil derfor være hensigtsmæssigt for klyngen at strække sig langs en enkelt retning, og så smide alle svingningskvanter ind i denne. Denne udstrækning begrænses dog af at elektronerne i den underliggende (fyldte) skal foretrækker en sfærisk form. Efterhånden som flere elektroner kommer til, og bidrager med kvanter i symmetriaksens retning, vil den prolate form blive mere udpræget, indtil det punkt hvor Pauliprincippet tvinger nye kvanter over i de øvrige retninger. Når tilstrækkelig mange kvanter er til stede, vil den oblate form være at foretrække, idet der er plads til flere kvanter langs de to akser. Derfor "tømmes"  $z$ -retningen for kvanter ved overgang fra prolat til oblat (jfr. diagrammet).

Analogt med ovenstående betragtninger ses det at  $|\Lambda|$  generelt antager større værdier på venstre side af diagrammet end på højre, svarende til at der her er overvægt af svingningskvanter i  $xy$ -planen. Dette er i overensstemmelse med det klassiske billede af elektronbanerne.

Der synes ydermere at være en tendens til at deformationerne bliver mindre udprægede for højere skaller, hvilket afspejles ved at spredningen af de markerede punkter indsnævres. Dette er heller ikke overraskende ud fra ovenstående tankegang, da der efterhånden som skallerne fyldes vil være stor overvægt af elektroner, som foretrækker den sfæriske form.

I [16] angives yderligere beregnede værdier af  $\eta$  op til  $N = 111$ , selvom disse ikke er vist på diagrammet. Det viser sig at det ovenfor skitserede udviklingsskema bryder af for  $N$  større end 40. Herefter synes det snarere at forholde sig omvendt, således at oblater er fremherskende ved begyndelsen af en skal, og prolater mod slutningen. Tendensen til mindre deformationer fortsætter dog.



Modellen er som nævnt konstrueret således at tilstande med højt impuls-moment favoriseres indenfor hver  $n$ -skal. De elektroner, der fylder skallen svarende til  $n = 4$ , dvs.  $40 < N \leq 58$ , må således forventes at være  $1g$ -elektroner i den sfæriske approksimation (jfr. 3.7). Sådanne har almindeligvis relativt cirkulære orbitaler, hvilket må formodes at føre til oblate former, ved begyndelsen af skallen.

Det er knap så enkelt at indse, hvorledes det forudsagte skift til prolate former opstår. Det kan dog forstås ved at betragte den lukkede skal ved  $N = 58$ , og så forestille sig at man fjerner nogle enkelte elektroner. Da vil klyngen kunne vinde energi ved at indsnævre de cirkulære orbitaler, hvor der nu er huller, og til gengæld øge arealet af de øvrige, besatte orbitaler. En sådan "ækvatoriel" sammentrækning vil give prolat deformation.

Det inverterede deformationsmønster hænger sammen med at Clemenger-Nilsson-modellen opfører sig mindre som en harmonisk oscillator for tilstande med større impulsmoment. Dette er også grunden til at 58 bliver et magisk tal, i modsætning til den harmoniske oscillator, hvor det næste magiske tal efter 40 er 70. På figur 1.3 kan Clemenger-Nilsson-modellen for  $1g$ -elektroner derfor betragtes som en mellemting mellem Woods-Saxon-potentialet og brøndpotentialet, således at  $1g$ -skallen isoleres.

### 3.1.2 Ellipsoidal model

En variation af Clemenger-Nilsson-modellen består i at tillade ændringer af alle tre akser, således at alle ellipsoidale deformationer er mulige. I dette tilfælde udelades det anharmoniske led, og energien vil være givet ved

$$E_{tot} = \hbar\omega_0 R_0 \sum_{i=1}^N \left[ \left(n_x + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{R_x} + \left(n_y + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{R_y} + \left(n_z + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{R_z} \right] \quad (3.23)$$

Vi indfører nu akkumulationstallene  $C_\alpha = \sum_{i=1}^N (n_{\alpha i} + \frac{1}{2})$ , hvor  $\alpha$  betegner de rumlige retninger og  $i$  nummererer valenselektronerne, således at energien kan udtrykkes:

$$E_{tot} = \hbar\omega_0 R_0 \left[ \frac{C_x}{R_x} + \frac{C_y}{R_y} + \frac{C_z}{R_z} \right] \quad (3.24)$$

hvilket let kan minimeres analytisk. For normaliserede akser ( $R_0 = 1$ ) bliver volumenbevarelsesbetingelsen  $R_x R_y R_z = 1$ , og øvelsen består følgelig i at minimere funktionen:

$$F(R_x, R_y) = \frac{C_x}{R_x} + \frac{C_y}{R_y} + R_x R_y C_z \quad (3.25)$$

Ekstremumbetingelserne er således:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial R_x} = 0 &\Leftrightarrow R_y = \frac{C_x}{C_z} \frac{1}{R_x^2} \\ \frac{\partial F}{\partial R_y} = 0 &\Leftrightarrow R_x = \frac{C_y}{C_z} \frac{1}{R_y^2} \end{aligned} \quad (3.26)$$

hvilket fører til følgende generelle udtryk for semiakserne i den deformerede klynge:

$$R_\alpha = \left( \frac{C_\alpha^2}{C_\beta C_\gamma} \right)^{1/3} \quad (3.27)$$

Deformationen for de forskellige klyngestørrelser findes nu ved at indføre én elektron ad gangen, således at de respektive akkumulationstal øges med de til elektronens tilstand svarende værdier (dvs.  $\Delta C_\alpha = n_\alpha + \frac{1}{2}$ ). Resultatet for de første 20 klynger er vist i tabel 3.1. Bemærk at der til forskel fra tidligere ikke er defineret nogen særlig symmetriakse, så de tre akser nu er fuldstændig ækvivalente. For de første 20 klynger er der tale om en simpel akkumulation af energikvanter i de tre retninger. Det kan dog ikke a priori udelukkes at der for højere skaller vil finde en omvæltning sted, f.eks. ved en overgang fra prolat til oblat, således at konfigurationen af besatte tilstande i den halvfulde skal ændres gennemgribende.<sup>5</sup>

Det ses at udviklingen af deformationerne følger mønsteret fra Nilsson-diagrammet, med rene prolater i begyndelsen af en skal og rene oblater mod slutningen. Midt i skallerne er der triaksiale strukturer, i overensstemmelse med at der her er forskelligt antal kvanter i alle tre retninger.

En analog til deformationsparameteren  $\eta$  fra ligning 3.11 kan defineres ved at bruge middelværdien af de to tættestliggende akselængder, og indsætte denne som  $R_\perp$ . Denne udviser ligeledes høj grad af overensstemmelse med beregningerne fra Clemenger-Nilsson-modellen (se nedenfor i tabel 3.2). Denne meget simple, og analytisk håndterbare, model synes således at kunne reproducere de forventelige deformationer ganske godt for små klynger. For klynger større end  $N = 40$  må den derimod forventes at komme i modstrid med Clemenger-Nilsson-modellen, idet det generelle mønster for en harmonisk oscillator (sfærisk-prolat-oblat-sfærisk) må formodes at fortsætte i denne simple model.

<sup>5</sup>Dette medfører en væsentlig forøgelse af det beregningsmæssige besvær, idet der i princippet skal minimeres over alle mulige tilstandskonfigurationer for hver klyngestørrelse.

$N$	Conf.	$C_x$	$C_y$	$C_z$	$R_x$	$R_y$	$R_z$
1	$s$	0.5	0.5	0.5	1	1	1
2	$s$	1	1	1	1	1	1
3	$p1$	2.5	1.5	1.5	1.4	0.84	0.84
4	$p1$	4	2	2	1.58	0.79	0.79
5	$p2$	4.5	3.5	2.5	1.32	1.02	0.73
6	$p2$	5	5	3	1.18	1.18	0.71
7	$p3$	5.5	5.5	4.5	1.06	1.06	0.87
8	$p3$	6	6	6	1	1	1
9	$sd1$	8.5	6.5	6.5	1.19	0.91	0.91
10	$sd1$	11	7	7	1.35	0.86	0.86
11	$sd2$	12.5	8.5	7.5	1.34	0.91	0.80
12	$sd2$	14	10	8	1.34	0.96	0.77
13	$sd3$	14.5	12.5	8.5	1.25	1.08	0.73
14	$sd3$	15	15	9	1.18	1.18	0.71
15	$sd4$	15.5	16.5	10.5	1.11	1.18	0.75
16	$sd4$	16	18	12	1.05	1.19	0.79
17	$sd5$	17.5	18.5	13.5	1.07	1.13	0.82
18	$sd5$	19	19	15	1.08	1.08	0.85
19	$sd6$	19.5	19.5	17.5	1.03	1.03	0.93
20	$sd6$	20	20	20	1	1	1

**Tabel 3.1:** Deformationer beregnet fra den ellipsoide model (taget fra [18]). Konfigurationskolonnen angiver tilstanden af den sidst tilkomne elektron, og mærkningen skal forstås på følgende vis:  $s=(0,0,0)$ ;  $p1=(1,0,0)$ ;  $p2=(0,1,0)$ ;  $p3=(0,0,1)$ ;  $sd1=(2,0,0)$ ;  $sd2=(1,1,0)$ ;  $sd3=(0,2,0)$ ;  $sd4=(0,1,1)$ ;  $sd5=(1,0,1)$  og  $sd6=(0,0,2)$ .

## 3.2 Skalkorrektionsmetoden

Til supplement af ovenstående meget simple modeller, vil vi her antyde fremgangsmåden i nogle mere avancerede beregninger, udført af Frauendorf og Pashkevich [23]. Det drejer sig om den såkaldte skalkorrektionsmetode, oprindeligt udviklet af Strutinsky til brug i kernefysikken. Idéen er at klyngens energi opdeles i to led, hvor det ene,  $\tilde{E}$ , er den klassiske energi af en flydende natriumdråbe, og det andet,  $\delta E$ , er en korrektion følgende af kvantiseringen af de delokaliserede valenselektroner:

$$E = \tilde{E} + \delta E \quad (3.28)$$

Ved fraværet af ydre kræfter vil den klassiske dråbe pga. overfladespændingen være sfærisk, mens skalkorrektionsenergien,  $\delta E$ , i mange tilfælde formindskes ved deformation. Klyngens form er således resultatet af en konkurrence mellem klassisk overfladespænding og kvantemekaniske skaleffekter. Tric-

ket består nu i at udtrykke den klassiske energi ved kendte størrelser (dvs. målte værdier for bulk), og finde skalkorrekturen ved brug af en passende skalmode. Dette kan opfattes som en approksimation til en jellium-Kohn-Sham-beregning, men er beregningsmæssigt langt simplere.

Vi betragter først  $\tilde{E}$ . Den består af to led: en volumenenergi, som er uafhængig af klyngeformen, og en overfladeenergi, der er givet ved produktet af overfladespændingen,  $\sigma$ , og overfladearealet,  $S$ :

$$\tilde{E} = -aN + \sigma S \quad (3.29)$$

Konstanten  $a$  er givet ved bindingsenergien af et enkelt atom i bulk-natrium. Overfladeenergien af en kugle er givet ved:

$$4\pi R_0^2 \sigma = 4\pi r_S^2 N^{2/3} \sigma$$

og for deformerede klynger vil den totale klassiske energi således være givet ved:

$$\tilde{E} = -aN + 4\pi r_S^2 N^{2/3} \sigma \frac{S(\alpha_\mu)}{S_0} \quad (3.30)$$

hvor den sidste brøk angiver forholdet mellem overfladearealerne af den deformerede klynge og en kugle med samme volumen.  $\{\alpha_\mu\}$  er en serie parametre, der beskriver forskellige typer af aksiale deformationer. Her kan målte bulk-værdier af  $r_S$  og  $\sigma$  bruges, hvorved  $\tilde{E}$  er fuldstændig parametriseret med kendte størrelser.

Korrektionsenergien kan ifølge det såkaldte *Strutinskys energiteorem*<sup>6</sup> udtrykkes ved differensen mellem energien af  $N$  elektroner i et middelpotential,  $\tilde{V}$ , og en "glat" energi af  $N$  ikke-kvantiserede elektroner i det samme potential:

$$\delta E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int \epsilon \tilde{g}(\epsilon) d\epsilon \quad (3.31)$$

Den "glatte" tilstandstæthed,  $\tilde{g}(\epsilon)$ , fremkommer ved at udsføre enkeltpartikeltilstandstætheden af de  $N$  elektroner, således at ophobningen af tilstande ved energierne  $\epsilon_i$  midles ud. Derved bliver  $\delta E$  et udtryk for skaleffekter.

<sup>6</sup>En nærmere beskrivelse af Strutinsky-metoden ligger udenfor rammerne af denne fremstilling, der blot har til formål at skitsere grundideen i beregningerne. Der henvises til [40] og [41].

Til bestemmelse af egenværdierne  $\varepsilon_i$  anvendes et modificeret fænomenologisk Woods-Saxon-potential (jfr. ligning 1.31):

$$V(\mathbf{r}) = \frac{V_0}{1 + \exp(l(\mathbf{r})/d)} \quad (3.32)$$

hvor  $l(\mathbf{r})$  angiver afstanden fra punktet  $\mathbf{r}$  til ækvipotentialfladen givet ved  $V(l=0) = \frac{1}{2}V_0$ . Denne ækvipotentialflade er beskrevet ved de samme deformationsparametre,  $\alpha_\mu$ , som indgik i ligning 3.30, og volumenet af den holdes konstant:  $V = \frac{4\pi}{3}r_P^3 N$ .  $r_P$  er den elektroniske ækvivalent til Wigner-Seitz-radius, der er modificeret til at tage højde for den ændrede elektrondensitet som følge af spill-out. Parametrene  $V_0$  og  $d$  er fittet til de af Ekardt beregnede selvkonsistente potentialer [21].

Energien er nu udtrykt ved deformationsparametrene  $\alpha_\mu$ . Der minimeres mht. 5 sådanne. I denne forbindelse er vi dog kun interesserede i den ene, der beskriver quadrupoldeformationer, som kan oversættes til noget der ligner vores  $\eta$ .  $\eta$ -værdier fundet på denne måde indgår i tabellerne 3.2 og 3.3 nedenfor.

### 3.3 Sammenligning med tidligere eksperiment

Baggrunden for det eksperiment, der ligger bag nærværende rapport, er en række tidligere målinger af absorptionsprofiler af enkeltioniserede natriumklynger i størrelsesintervallet  $N = 14 - 48$ , hvor ud fra formen af klyngerne er uddraget [11]. Bortset fra enkelte modifikationer, har vi brugt en identisk måleopstilling, og der henvises derfor til næste kapitel for de eksperimentelle detaljer. Her skal vi begrænse os til at anføre nogle af de tidligere måleresultater, og sammenligne dem med ovenstående modeller. Begrundelsen for dette er, at målingerne udviste visse overraskende træk mod slutningen af serien, i forhold til ovenfor omtalte beregninger, hvorfor det har interesse at undersøge om denne anomale tendens fortsætter, og hvilken systematik der i givet fald kan udledes.

De målte absorptionsprofiler kan fortolkes som superpositioner af to individuelle absorptionskurver med et omtrentligt 2:1 højdeforhold, analogt til ligning 2.37. Der kan således uddrages to egenfrekvenser,  $\omega_\perp$  og  $\omega_z$ , der gennem ligning 2.43 giver akseforholdet i den sfæroidale klynge. Herudfra kan en eksperimentel værdi af  $\eta$  så findes vha. ligning 3.11.



Det bemærkes iøvrigt, at de to indførte deformationsparametre ikke er ens. Fra ligning 3.11 følger at  $R_{\perp}/R_z = \frac{2-\eta}{2+\eta}$ , hvorefter det ses at  $\delta$  (ligning 2.42) kan skrives som:

$$\delta = \frac{12\eta}{3\eta^2 - 4\eta + 12} \quad (3.33)$$

Dette reducerer til  $\eta$  i grænsen for meget små deformationer.

Det tidligere omtalte mønster med prolate klynger i begyndelsen af en skal, sameksistens eller triaksialitet i midten og oblate former mod slutningen, genfindes i målingerne op til den lukkede skal ved  $N = 41$  ( $\text{Na}_{41}^+$ ). Herover giver eksperimentet imidlertid oblate former - en tendens der fortsætter op til  $N = 48$ , hvor der synes at være tendens til sameksistens af de to former.

I tabel 3.2 angives værdier af deformationsparameteren  $\eta$  fra eksperimentet såvel som fra de tre ovenfor beskrevne modeller. Fraværet af klynge størrelserne 22 og 23 skyldes dårlig intensitet i forsøget, mens størrelserne 28-30 er udeladt, da eksperimentet her viste sameksistens af de to former, således at  $\eta$  ikke er entydig.<sup>7</sup>

Der er ganske god overensstemmelse mellem parameterværdierne, i hvert fald hvad det overordnede mønster angår. Særlig i regionerne 18-27 og 34-41 er der fortegnsmæssig overensstemmelse. For klynger større end den magiske  $\text{Na}_{41}^+$  går det imidlertid galt. Her giver eksperimentet oblater, mens der i modellerne synes at være prolat dominans (Clemenger-Nilsson-modellen forudsiger dog også oblater op til 46).

Det er nu et interessant spørgsmål, hvorledes målinger af klyngeformer op til den næste lukkede skal ved 58 valenselektroner vil tage sig ud. Målingerne antyder en vis grad af sameksistens af de to former for  $\text{Na}_{48}^+$ , hvilket giver anledning til at forvente et snarligt skift til prolat dominans. Dette ville således være i overensstemmelse med det generelle mønster i Clemenger-Nilsson-modellen, og samtidig falde lidt bedre i hak med skalkorrektionsberegningerne. Modelværdier af deformationsparameteren i intervallet  $N = 49 - 60$  vises i tabel 3.3. Det ses her at såvel Clemenger-Nilsson-modellen som skalkorrektionsmodellen giver prolate former over hele linien.

<sup>7</sup>Fortolkningen af profilerne som tegn på sameksistens skyldes at de to fittede toppe har samme areal. Brede profiler kan dog også skyldes triaksialitet, så fortolkningen er ikke entydig.

$N$	Eksp.	CN	EM	SKM	$N$	Eksp.	CN	EM	SKM
14	0,31	0,42	-0,45	0,46	34	-0,21	-0,26	-0,32	-0,25
15	0,31	-0,49	-0,50	0,48	35	-0,22	-0,23	-0,31	-0,20
16	0	-0,41	-0,42	0,73	36	-0,18	0,08	-0,26	-0,18
17	-0,30	-0,33	-0,34	0,73	37	-0,17	0,11	-0,21	0,11
18	-0,23	-0,27	-0,29	-0,30	38	-0,26	-0,10	-0,17	-0,17
19	-0,21	-0,21	-0,24	-0,29	39	-0,46	-0,10	-0,13	-0,18
20	-0,14	0	-0,11	0	40	-0,29	-0,04	-0,06	-0,06
21	0	0	0	0	41	0	0	0	0,03
24	0,19	0,26	0,29	0,32	42	0	-0,04	0,08	0,01
25	0,21	0,30	0,33	0,30	43	-0,23	-0,26	0,15	0,28
26	0,23	0,33	0,36	0,29	44	-0,23	-0,11	0,18	-0,03
27	0,22	0,36	0,39	0,27	45	-0,25	-0,14	0,22	-0,03
31	0	0,30	-0,36	0,30	46	-0,21	-0,15	0,25	0,26
32	0	0,29	-0,35	0,31	47	-0,24	0,21	0,28	0,26
33	-0,28	-0,29	-0,33	0,33	48	-0,36	0,22	0,29	0,24

**Tabel 3.2:** Deformationsparameteren  $\eta$  fra eksperiment [11], Clemenger-Nilsson-modellen (CN) [16], den ellipsoide model (EM) [39] og skalkorrektionsmetoden (SKM) [23]. Bemærk at  $N$  nu angiver antal atomer i de i eksperimentet optrædende klynger, dvs. at antallet af valenselektroner er  $N-1$ .

$N$	CN	SKM	$N$	CN	SKM
49	0,23	0,20	55	0,18	0,19
50	0,24	0,19	56	0,14	0,21
51	0,25	0,18	57	0,10	0,06
52	0,23	0,17	58	0,05	0
53	0,21	0,18	59	0	0,07
54	0,20	0,19	60	0,05	0,08

**Tabel 3.3:** Deformationsparameteren  $\eta$  for klyngestørrelser svarende til nærværende måleserie. Der bruges samme konvention som i tabel 3.2, således at  $N-1$  er antallet af valenselektroner.

# Kapitel 4

## Måleopstillingen

I dette kapitel vil vi beskrive den opstilling, vi brugte til at måle absorptions-tværsnittet. Opstillingen er næsten identisk med den tidligere opstilling beskrevet i [11]. Vi har lavet nogle få modifikationer, hvoraf den væsentligste er indførelsen af en Einzel-linse mellem energifilteret og detektoren (se figur 4.1).

Princippet i opstillingen er at producere et beam af klynger med en given masse og hastighed, og belyse det med monokromatisk lys. De klynger som absorberer lys vil fordampe et eller flere atomer. Dermed mindskes deres masse og følgelig deres kinetiske energi. Klynger med forskellig kinetisk energi adskilles derefter i et kvartcylindrisk elektrostatisk felt, hvorefter de detekteres på en positionsfølsom micro channel plate (mcp) detektor. På denne måde måles, hvor mange klynger, der har fordampet nul, et, to, tre eller flere atomer. Klynger, som har fordampet atomer, kaldes under et for *datter*-klynger, mens de der har fordampet ét atom kaldes for første datter, de der har fordampet to kaldes for anden datter osv. De som ikke har fordampet atomer kaldes for *moder*-klynger.

Ud fra differensen mellem antallet af datterklynger målt for en given energi af lyset og antallet af datterklynger målt uden lys, kan antallet af klynger som har absorberet lys bestemmes, og der ud fra kan absorptionstværsnittet beregnes. Idet antallet af datterklynger i de to spektre er langt mindre end antallet af moderklynger, bliver den statistiske usikkerhed på antallet af klynger, der har absorberet lys, væsentligt mindre ved denne målemetode, end hvis man havde bestemt tværsnittet ved at måle differensen mellem antallet af moderklynger i de to spektre. Dette kompenserer til en vis grad for, at procentdelen af klynger, som absorberer lys, er ret lille<sup>1</sup>, idet lysintensiteten

---

<sup>1</sup>Ca. 0.7 % for de lysenergier hvor absorptionen er størst.

i forsøget er dårlig, da vi ikke benytter en laser.

### Beregning af tværsnittet

Tværsnittet for en bestemt klyngestørrelse og en bestemt fotonenergi ( $E = \hbar\omega$ ) er ifølge ligning-2.34 givet ved

$$\sigma(E) = \frac{\langle \frac{dA}{dt} \rangle}{\langle S \rangle} \quad (4.1)$$

Hvor  $\langle \frac{dA}{dt} \rangle$  er middelværdien af den absorberede effekt pr. klynge, og  $\langle S \rangle$  er middelværdien af lysfluxen. Idet de klynger, som absorberer lys, kun absorberer én foton hver pga. den lave lysintensitet, bliver den gennemsnitlige absorberede energi pr. klynge givet ved

$$E_A = \frac{\hbar\omega I_D}{I_M} \quad (4.2)$$

$I_M$  er antallet af moderklynger i spektret uden lys, og  $I_D$  er antallet af klynger, som har absorberet lys. For at omforme dette til en effekt skal vi vide, hvor lang tid klyngerne har haft mulighed for at absorbere lyset. Denne tid,  $\tau$ , er lig overlappet mellem klyngebeamtet og lysstrålen,  $l$ , divideret med hastigheden af klyngerne  $v$ .<sup>2</sup> Lysfluxen er  $\langle S \rangle = \hbar\omega\Phi(E)$ , hvor  $\Phi(E)$  ( $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) er fotonfluxen. Dermed bliver tværsnittet lig

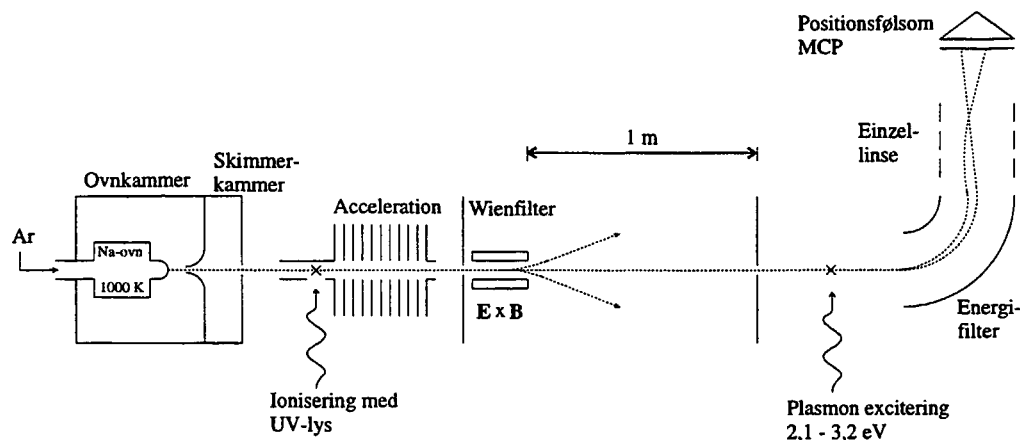
$$\begin{aligned} \sigma(E) &= \frac{\hbar\omega I_D(E)}{I_M \tau} \frac{1}{\hbar\omega\Phi(E)} \\ &= \frac{I_D}{I_M} \frac{v}{\Phi(E)l} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Vi vil nu gennemgå de enkelte dele i opstillingen i den naturlige rækkefølge givet ved klyngernes vej gennem opstillingen. På figur 4.1 bliver det fra venstre mod højre. De mere detaljerede udregninger og beskrivelser af enkeltdele er anbragt i appendiks.

## 4.1 Produktion af klyngerne

Klyngerne produceres ved supersonisk, adiabatisk ekspansion af natriumdamp gennem en dyse ud i vakuum, og deraf følgende kondensering af natriumatomerne.

<sup>2</sup> $l$  er den flyvelængde hvor klyngerne befinder sig i lystrålen.



Figur 4.1: Måleopstillingen

### Ovn og dyse

I ovnen opvarmes natriummet til ca. 970 K. Natriumdampen presses gennem en dyse vha. en bæregas, i vort tilfælde argon, som ledes ind i ovnen med et tryk på fra 6 til 10 bar. Hullet i dysen er  $150\text{ }\mu\text{m}$  langt og  $100\text{ }\mu\text{m}$  i diameter. Den uordnede bevægelse af argon- og natrium-atomerne inde i ovnen omdannes under passagen gennem dysen til en langt mere ordnet bevægelse uden for dysen. Dermed falder temperaturen af beamet, målt af en observatør som bevæger sig med samme middelhastighed langs centerlinien af beamet, ganske voldsomt til en temperatur af størrelsesordenen 10 K [19]. Denne afkøling fører til, at natriumdampen bliver overmættet og kondenserer. Kondensationen sker vha. sammenstød mellem flere natriumatomer samt argonatomer, hvor argonatomerne stimulerer klyngedannelsen ved at absorbere den varme som frigøres, når natriumatomerne bindes til hinanden.

Densiteten af beamet falder også hurtigt uden for dysen, således at stødfrekvensen mellem klyngerne og mellem klynger og argonatomer aftager. Klyngerne afkøles derefter hovedsageligt ved at fordampe atomer.

## Skimmere

Trykket i kammeret udenfor dysen er af størrelsesorden  $\sim 10^{-2}$  Torr.<sup>3</sup> Beamet passerer nu gennem en skimmer ind i skimmerkammeret med et tryk på  $\sim 10^{-5}$  Torr, og derefter gennem endnu en skimmer ind i resten af opstillingen, hvor trykket er ca.  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr.<sup>4</sup>

Den første skimmer er udformet som en omvendt tragt og poleret, således at der opstår så lidt turbulens omkring hullet i skimmeren som muligt. Intensiteten af klyngerne viste sig at være stærkt afhængig af, at denne skimmer ikke var slidt eller deformeret. Ved at passere gennem de to skimmere får beamet en veldefineret retning. Endvidere bliver de fleste af argonatomerne og de tiloversblevne natriumatomer sorteret fra, idet disse pga. deres mindre masse vil spredes mere fra centerlinien af beamet end klyngerne.

Efter at klyngerne har passeret den anden skimmer flyver de ca. 1 m med en middelhastighed på omkring  $1000 \text{ ms}^{-1}$ . Undervejs afkøles klyngerne ved at fordampe atomer. Derved opstår intensitetsforskelle mellem de forskellige klyngestørrelser svarende til dem afbildet på figur 1.1. Dette skyldes, at andelen af klynger som fordamper atomer er mindre for de mere stabile klyngestørrelser.

## 4.2 Ionisering og masseudvælgelse af klyngerne

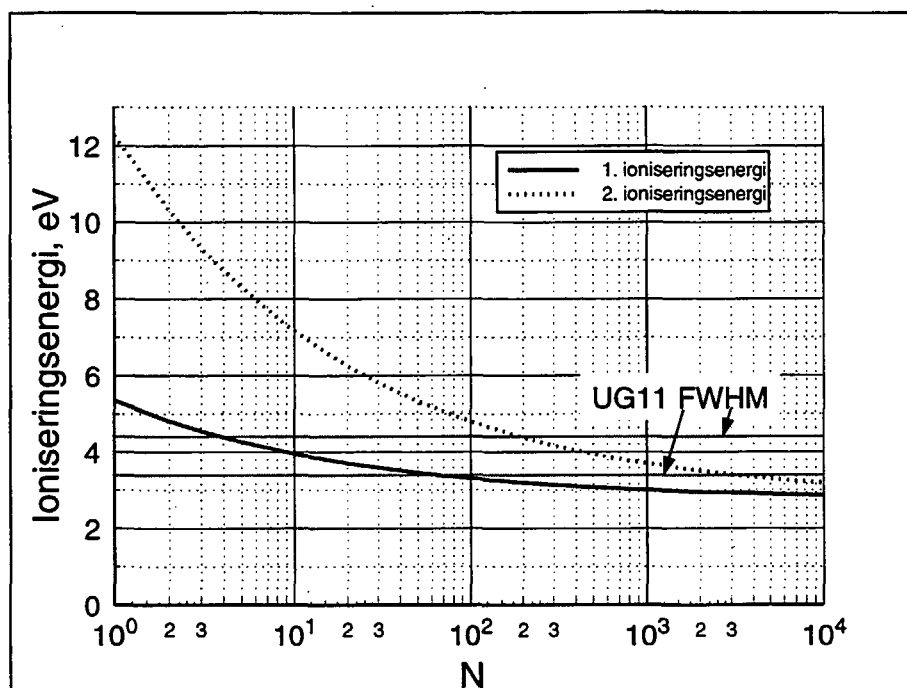
Vi ioniserer klyngerne, for at de derefter kan påvirkes med magnetiske og elektriske felter, hvilket vi benytter adskillige gange.

Ca. 1 m efter den anden skimmer kommer klyngerne ind i et 10 cm langt rør, der holdes på en positiv spænding på 2 kV. Her ioniseres klyngerne vha. ultraviolet lys, som falder vinkelret på beamet gennem et hul i røret. Lyset kommer fra en 1000 W xenon højtryks-lampe, hvis lys først filtreres gennem et vandfilter og derefter gennem et UG11 filter med en maksimal transmission på 82 % ved 330 nm (3,8 eV) og en halvværdibredde (FWHM) på 90 nm (1.0 eV). Vandfilteret absorberer en stor del af den infrarøde stråling fra lampen, og køler UG11 filteret. Endvidere fokuseres lyset fra lampen i en linse med en brændvidde på 50 mm, således at diameteren af lysstrålen, der hvor den skærer beamet, er ca. 5 mm. Ioniseringsenergien af klyngerne som funktion af

<sup>3</sup>Dette opretholdes vha. en mekanisk, såkaldt *roots blower*.

<sup>4</sup>Trykket i skimmerkammeret opretholdes med en turbopumpe, og det lave tryk i resten af opstillingen opnås med en turbopumpe, en kryopumpe og en frysefælde.

klyngestørrelsen, hvor skaleffekter er udeladt, kan beregnes vha. et teoretisk udtryk opstillet af C. Bréchnignac. Resultatet er afbildet på figur 4.2 taget fra [25]. Udfra figuren ses, at der ingen nævneværdig dobbeltionisering af



Figur 4.2: Enkelt- og dobbelt-ioniseringsenergi af natriumklynger [25].

klyngerne finder sted for klyngestørrelser mindre end 60, da dette kræver fotonenergi større end 5 eV.

Ved udgangen af røret accelereres de ioniserede klynger til en kinetisk energi på 2 keV ved at passere 23 elektroder, hvis spændinger aftager trinvist fra 2 kV til 0 V. Elektroderne virker også som en elektrostatisk linse, således at man ved at variere fordelingen af spændingerne på elektroderne, kan fokusere beamet.

Dermed har hver enkelt klyngestørrelse,  $N$ , fået en bestemt hastighed, givet ved

$$v = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{Nm_{Na}}}$$

hvor  $E_{kin} = 2000$  eV og  $m_{Na} = 3.819 \cdot 10^{-26}$  kg er massen af et natriumatom.<sup>5</sup> Vi masseudvælger klyngerne vha. deres hastighed. Middelhastigheden af

<sup>5</sup>Hertil skal lægges den hastighed klyngerne havde, inden de blev ioniseret, men da denne er ca.  $1000 \text{ ms}^{-1} \sim N \cdot 0.1 \text{ eV}$ , har vi ikke medtaget den i udtrykket.

klyngerne ændrer sig ikke, når de fordamper atomer, og de af de udvalgte klynger, der fordamper et atom efter de er blevet accelereret men før de bliver belyst med monokromatisk lys, vil derfor ikke blive skilt fra. Denne *for-fordampning* af klynger øger antallet af døtre og bidrager dermed til den statistiske usikkerhed på tværsnittet.

### Wienfilteret

Til at adskille en bestemt klyngemasse fra resten af klyngebeamet bruges et Wienfilter. Wienfilteret består af et elektrisk felt, **E**, og et konstant magnetisk felt, **B**, der står vinkelret på hinanden. **B**-feltet vil afbøje klyngerne opad, mens **E**-feltet vil afbøje dem nedad. Princippet i filteret er, at kraften, som **B**-feltet påvirker klyngerne med, afhænger af deres hastighed og dermed deres masse, mens kraften fra **E** feltet er uafhængig af massen.<sup>6</sup> Ved at indstille **E**-feltet kan man udvælge klynger med en bestemt masse, idet den samlede kraft fra **B**- og **E**-feltet på denne masse bliver nul, mens klynger med andre masser bliver afbøjet. En 2 mm bred spalte placeret ca. 1 m efter Wienfilteret frasorterer de afbøjede masser.

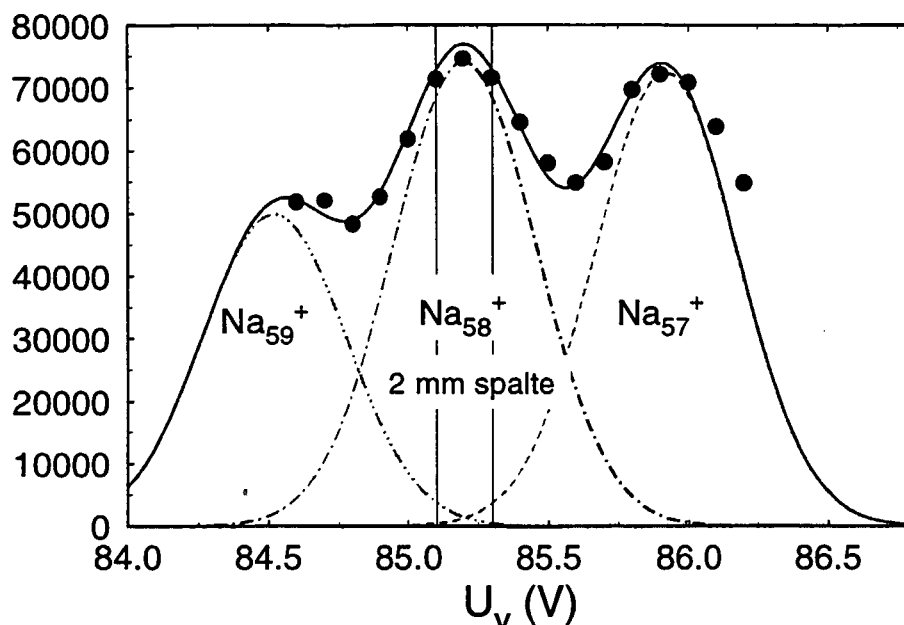
I appendiks A har vi lavet en simpel model af afbøjningen ved spalten af klynger bestående af  $N$  atomer, når filteret er indstillet til at udvælge klynger med  $N_0$  atomer. Modellen giver, at adskillelsen mellem  $\text{Na}_{58}^+$  og  $\text{Na}_{57}^+$  er 6.6 mm ved spalten. Vi har målt opløsningsevnen ved at registrere intensiteten af klyngebeamet som funktion af spændingen på Wienfilteret ( $U_v$ ) (se figur 4.3). På figuren har vi indtegnet spaltebredden, der er oversat til spændinger på Wienfilteret vha. det udledte udtryk for afbøjningen ligning A.8. Vi har forudsat, at intensiteten af en given klyngestørrelse som funktion af  $U_v$  er Gaussfordelt, og at bredden af Gausskurverne for de forskellige klyngestørrelser varierer langsomt med klyngestørrelsen, således at den tilnærmelsesvis er konstant for klyngestørrelserne 57, 58 og 59. Derefter har vi manuelt fittet de 3 Gausskurver, således at summen var i overensstemmelse med målepunkterne. Det ses ud fra figuren, at opløsningsevnen er ret god, idet Wienfilteret, når det er indstillet til at udvælge  $\text{Na}_{58}^+$ , næsten udelukkende lader denne klyngestørrelse slippe gennem.

Wienfilteret kalibreres ved at variere spændingen på filteret ( $U_v$ ) og finde de lokale maksima i intensiteten af klyngebeamet som funktion af  $U_v$ . Disse maksima svarer til forskellige klyngestørrelser. Vi ved fra tidligere eksperimenter, at klyngestørrelserne  $\text{Na}_{20}^+$  og  $\text{Na}_{40}^+$  har meget høj intensitet sammenlignet med naboklyngerne. Ud fra dette kan vi afgøre, hvilke maksima

<sup>6</sup>Den afhænger kun af klyngernes ladning og **E**-feltets styrke.



## Tællinger

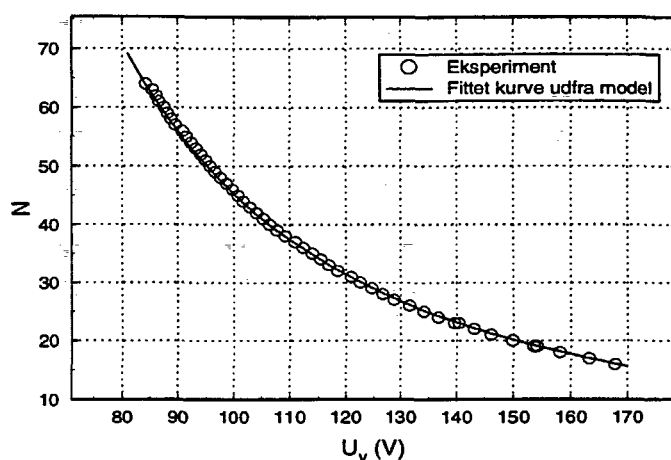


**Figur 4.3:** Oplosningsevnen af Wienfilteret bestemt eksperimentelt. Sorte cirkler: Målt intensitet af klyngebeamt som funktion af  $U_v$ . Den fuldt optrukne linie er summen af de 3 Gausskurver. Gausskurverne er fittet manuelt til at give god overensstemmelse mellem målepunkterne og den fuldt optrukne linie.

og dermed hvilke værdier af  $U_v$ , som svarer til disse to klynge størrelser. Resten af de fundne maksima oversættes så til klynge størrelser ved at tælle ud fra disse to punkter.  $U_v$  er ifølge modellen (se ligning A.9) omvendt proportional med kvadratroden af klynge størrelsen  $N$ . Vi bruger dette til at sikre, at vi har fundet alle klynge størrelser, da vi varierede  $U_v$  (se figur 4.4). Hvis vi havde overset nogle klynge størrelser ville det ses på figuren som en forskydning af målepunkterne, der ikke passer med den fittede kurve.

### 4.3 Belysning og detektion

Efter spalten flyver de masseselekterede klynger ca. 40 cm, hvorefter de belyses med lys, der har en veldefineret bølgelængde. Lyset kommer fra en xenon højtryks-lampe på 1000 watt, hvis lys filtreres af et interferensfilter. Endvidere passerer lyset to linser med brændvidder på henholdsvis 50 cm og



**Figur 4.4:** Klyngestørrelsen  $N$  som funktion af spændingen på wienfilteret  $U_v$ . Den fuldt optrukne linie er funktionen  $N = a \cdot U_v^{-2}$  fittet til de eksperimentelt bestemte punkter.

5 cm. De fokuserer lyset, så lysstrålen har en diameter på ca. 5 mm, der hvor lyset rammer beamet.

Vi benytter 14 interferensfiltre plus en aluminiumsplade monteret på to hjul (se tabel 4.1) der roterer. De 14 filtre har en halvværdibredde på ca. 10 nm. Den maksimale transmission varierer for de forskellige filtre og ligger i intervallet fra ca 40 % til 70 % transmission. Aluminiumspladen benyttes til at optage et spektrum af klyngerne uden lys.

Som nævnt medfører lysabsorption af en klynge, at den vil fordampe atomer<sup>7</sup>. Dermed reduceres den kinetiske energi af klyngen til  $2(1 - \frac{x}{N})$  keV, hvor  $x$  er antallet af fordampede atomer. Middelhastigheden af datterklyngerne ændres derimod ikke ved processen.<sup>8</sup> Dette benyttes til at adskille moder- og datterklynger i et *energifilter*, der består af et 90° cylindrisk elektrostatiske felt. Princippet i filteret er, at klyngernes afbøjning i filteret afhænger af deres kinetiske energi, således at man derved får adskilt de enkelte døtre og moderen i separate beams.

I appendiks C er energifilterets virkemåde gennemgået mere indgående både vha. en simpel model og vha. simuleringer i SIMION [17]. Ud fra ligning C.16 ses, at adskillelsen mellem klyngebeamene for  $\text{Na}_{59}^+$  og  $\text{Na}_{60}^+$  ved udgangen af filteret er 1.1 mm. Idet opløsningsevnen af den positionsfølsomme

<sup>7</sup>Se appendiks B for en nærmere forklaring.

<sup>8</sup>Rekyleffekter leder til en neglignel udsmyring af hastighedsfordelingen af klyngerne [11, s. 17508].

Plads nr.	Hjul nr. 1		Hjul nr. 2	
	$\lambda$ [nm]	$E$ [eV]	$\lambda$ [nm]	$E$ [eV]
2	502.6	2.47		
3	514	2.41	390.2	3.18
4	532	2.33	411.3	3.01
5	546	2.27	421.7	2.94
6	560.8	2.21	436	2.84
7	578	2.15	450	2.76
8	590.3	2.10	470	2.64
9	Aluminiumsplade		488	2.54

**Tabel 4.1:** Interferensfiltrenes placering på hjulene og deres transmissionsbølglængde  $\lambda$ . Grunden til at plads nr. 2 hjul 2 er tom, skyldes at filteret, som sad der, viste sig at være i stykker, således at målingerne foretaget med dette filter måtte kasseres.

detektor er 0.5 mm (se senere), og klyngebeamene har en vis bredde, skal beamene adskilles mere end 1.1 mm for at kunne detekteres hver for sig. Derfor har vi anbragt et 25 cm langt flyverør mellem energifilteret og detektoren for at øge adskillelsen mellem de enkelte beams. Simuleringer viste dog, at den øgede adskillelse mellem beamene blev mere end opvejet af den tilhørende øgede udsmering af beamene (se figur C.4). Derfor designede vi ud fra simuleringer en Einzel-linse, der fokuserer de forskellige beams, således at de ikke overlapper, når de rammer den positionsfølsomme detektor. Einzel-linsens virkemåde er beskrevet i appendiks C.

De adskilte klyngebeams bliver som nævnt detekteret på en positionsfølsom mcp (micro channel plate) detektor. Denne består af to runde mcp, 40 mm i diameter, over en printplade med 80 parallelle baner med en samlet bredde på 40 mm. Vi har beskrevet mcp'ne mere indgående i appendiks D. Foran den første mcp er der et jordnet gitter, og denne mcp ligger på spændingen -2130 V, hvorefter der er en spændingsforskel på 1900 V til den næste, og endelig 230 V til printpladen, som ligger på jord. Når en klynge rammer den første mcp, udløses en elektronkaskade som forstærkes af den næste mcp. Elektronkaskaden rammer en af banerne på printpladen, hvorved der genereres et signal, som deler sig og løber ud i begge ender af banen. Hver bane er forbundet med nabobanerne med 2 ns forsinkelseslinier. Ved at måle tidsforskellen mellem at de to signaler ankommer til hver sin ende af den samlede forsinkelseslinie, dvs. ankommer til de to yderste baner på printpladen, kan det afgøres hvilken bane elektronkaskaden ramte, og dermed hvor på mcp'en klyngen ramte. Opløsningen af detektoren er 0.5 mm, hvilket

fastlægges af antallet af printbaner pr mm.

Tidsforskellen måles ved at signalet fra detektoren bliver forstærket og omformet på forskellig måde, inden det registreres og lagres i en computer (se appendiks D for en uddybende beskrivelse). Slutresultatet er et spektrum bestående af 1024 kanaler med et tælletal i hver. Kanalnummeret svarer til et bestemt sted på mcp, og tællertallet angiver det samlede antal klynger, der har ramt på dette sted i løbet af en måleserie.

Hvert interferensfilter skærer lysstrålen i 5 sekunder, hvorefter hjulene roterer. Motoren, der driver hjulene hvorpå interferensfiltrene sidder, er i forbindelse med computeren, således at computeren lægger alle tællinger svarende til en bestemt lysenergi sammen. Alt i alt opsamles tællinger svarende til ca. 100 fulde rotationer af begge hjul, hvor en enkelt fuld rotation tager ca. 100 s. Derved fås 15 spektre svarende til de 14 bølgelængder af lyset og et spektrum uden lys. Den korte tid, der måles på hvert filter, sikrer at ændringer i intensiteten af klyngebeamet bliver fordelt ligeligt ud over alle 15 spektre, samt at filtrene ikke lider overlast som følge af opvarmning.

Ved at fratrække spektret uden lys fra spektrene med lys, og derefter for hvert spektrum summere over de 3 datterpeaks, fås det samlede antal klynger ( $I_D$ ), der for en given lysenergi, har absorberet lys.

## Kapitel 5

# Måleresultater og databehandling

I dette kapitel gennemgås de forberedende målinger, der er nødvendige til tværsnitsbestemmelsen, samt de forskellige trin i databehandlingen. Til slut vises resultatet i form af et antal grafer, der angiver absorptionstværsnittet som funktion af fotonenergien for alle målte klyngestørrelser. Endvidere vises to målinger fra den foregående serie [11], som er reproduceret.

Det i ligning 4.3 opstillede udtryk for tværsnittet angiver de størrelser, som bør kunne uddrages af eksperimentet. Hastigheden er på forhånd givet, idet massen kendes fra masseudvælgelsen, og energien er 2 keV.

Af de tilbageværende størrelser findes antallet af moderklynger i spektret uden lys,  $I_M$ , og det samlede antal klynger, der har absorberet lys,  $I_D$ , gennem registreringen på detektoren. Produktet af fotonfluxen,  $\Phi$ , og overlappingsflyvelængden,  $l$ , kan bestemmes gennem en særlig måling, der skal omtales nærmere nedenfor.

Selvom metoden med at detektere døtrene direkte, fremfor blot at måle udtømmningen af moderbeamet, når det belyses, medfører en kraftig reduktion af usikkerhederne, vil disse stadig være temmelig store pga. for-fordampning af de varme klynger. For at reducere disse usikkerheder, er data'ene modificeret ved en metode, der også skal behandles i det følgende.

### 5.1 Bestemmelse af $I_M$ og $I_D$

På figur 5.1 vises resultatet af en måling på  $\text{Na}_{52}^+$ . Der er kørt skiftevis 5 sekunder med og 5 sekunder uden lys, således at der sammenlagt er talt i et

kvarter for hvert spektrum (dvs. med og uden lys). Det samlede antal tællinger er omtrent 600 000 pr. spektrum. I dette tilfælde er for anskuelighedens skyld benyttet bredbåndsls (xenonlampens lys sendes gennem en infrarød reflektor, et vandfilter og et BG38 bredbåndsfiler, der dækker bølglængdeintervallet 380-620 nm), hvilket fører til betydelig større absorption end med et interferensfiler.

Moderbeamet identificeres let i kraft af den store intensitet (det fremstår dog lidt mindre klart på den her viste figur pga. den logaritmiske skala). I det ubelyste spektrum vil i almindelighed omkring 10% af tællingerne ligge som for-fordampning på første datters plads, hvorved to klare landmærker i spektret haves. Identifikationen af anden og tredje datter følger så ved at betragte differens-spektret.

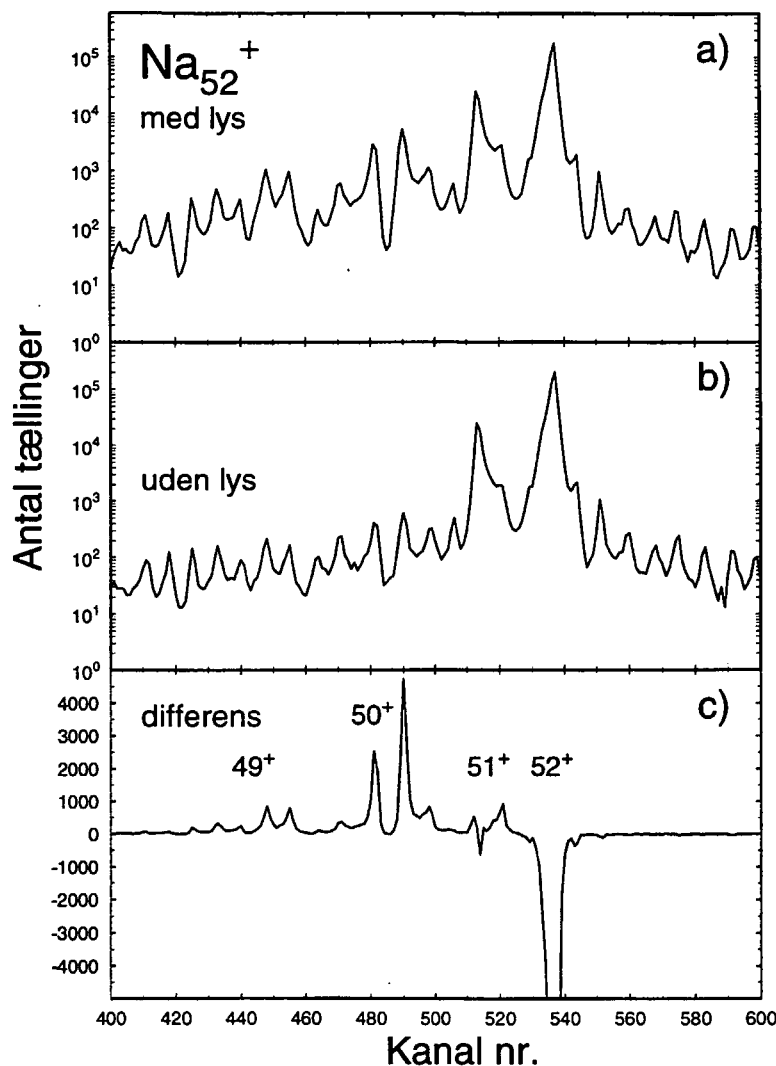
Nu kan modertoppen i det ubelyste spektrum integreres (en procedure hertil forefindes i dataopsamlingsprogrammet), hvilket giver det samlede tælleal,  $I_M$ .

I en måling af det absolutte tværsnit haves yderligere 14 spektre, ét for hvert farvefilter, analogt til a) i figur 5.1. Disse normaliseres til det ubelyste spektrum, således at det samlede tælleal er ens for alle spektre. Ved at integrere over alle døtre i hvert spektrum, og trække baggrunden fra det ubelyste spektrum fra, findes antallet af klynger, der har fordampet atomer som følge af belsningen ved en given bølglængde. Dette er  $I_D$ .

Det bemærkes at der er to fordele ved at integrere over alle døtre under ét. For det første omgår man herved problemer med at adskille de enkelte døtre i spektret, således at kun skellet mellem moder og første datter får betydning (dette er i reglen meget let at stedfæste). For det andet slipper man for indblanding af lysabsorption i de for-fordampede klynger.

Det sidstnævnte ville føre til en vis sammenblanding af to klyngestørrelser, idet de for-fordampede klynger kun indeholder  $N-1$  atomer, og således a priori forventes at have anderledes absorptionsegenskaber. De fordampninger, der skyldes lysabsorption i for-fordampede klynger, vil imidlertid blot føre til at tællinger skifter fra første datter til anden eller tredje, og vil derfor slet ikke spores i integrationen over alle tre døtre.

Denne principielle fremgangsmåde til bestemmelse af  $I_M$  og  $I_D$ , vil dog blive modificeret i det følgende, i forbindelse med et forsøg på at omgå den statistiske usikkerhed, som for-fordampningen giver anledning til. Således vil det vise sig at de ovennævnte fordele alligevel ikke kan høstes. Vi vil dog først færdiggøre den principielle beskrivelse af hvorledes tværsnittet bestemmes ud fra eksperimentet, og fortsætter derfor med en metode til bestemmelse af fotonfluxen og overlappingslængden.



**Figur 5.1:**  $\text{Na}_{52}^+$ -massespektrum. Kanalnumrene på x-aksen afspejler den position på tælleren hvor klyngen har ramt. Opløsningen er givet ved de enkelte toppe, der hver svarer til en strip på printpladen (jfr. appendiks D). Der går således ca. 8 kanaler på en strip.

a) Spektrum med bredbåndsls. Moderbeamet udgøres af den store top ca. ved kanal 525-545. Til venstre herfor er tre døtre.

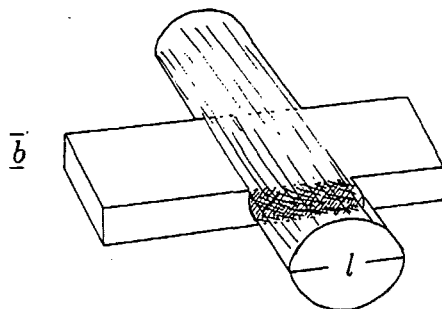
b) Samme spektrum som i a), men uden lys. Anden og tredje datter falder her sammen med baggrunden, mens første datter står tydeligt frem (dette er for-fordampningen). Modertoppen indeholder her omtrent 640 000 tællinger.

c) Differensen af de to spektre i a) og b). Her ses de enkelte døtre tydeligere. Specielt ses det at den største andel af den lys-inducerede fordampning udgøres af to atomer (anden datter). Den samlede lys-inducerede fordampning udgør ca. 47 000 tællinger, svarende til 9% af den ubelyste moder. Dette er omtrent 15 gange så meget som den fordampning, der måles med et enkelt farvefilter ved resonansen (f.eks. 470 nm).

## 5.2 Bestemmelse af $\Phi l$

Den i ligning 4.3 optrædende fotonflux betegner det antal fotoner, som passerer et givet farvefilter pr.  $\text{m}^2$  pr. sekund, mens  $l$  er bredden af lysstrålen i klyngernes flyveretning. Hvis  $b$  betegner bredden af klyngebeamet i op-ned retningen, således at  $lb$  er det areal, vinkelret på lysets udbredelsesretning, hvor lys og klynger overlapper, ses produktet  $\Phi lb$  at angive det antal fotoner, der rammer klyngebeamet pr. sekund. Krydsningen af de to beams er skitseret i figur 5.2.

Det antal fotoner, der passerer hvert farvefilter pr. sekund, kan let måles ved hjælp af et Wattmeter. Da endvidere  $b$  vides at være 2 mm, defineret af den spalte som befinder sig foran belysningspunktet (2. spalte på figur 4.1), vil størrelsen  $\Phi l$  kunne bestemmes ud fra kendskab til hvor stor en andel af fotonerne,  $\alpha$ , der rent faktisk passerer klyngebeamet.



**Figur 5.2:** Det rektangulære klyngebeam krydses af lyset.

Vi indfører nu en karakteristisk fotonflux,  $\Theta$ , og transmissionskoefficienterne  $\eta(\lambda)$ , således at  $\eta\Theta$  er det antal fotoner pr. sekund, der passerer farvefilteret svarende til bølgelængden  $\lambda$ . Sammenhængen kan nu udtrykkes på følgende vis:

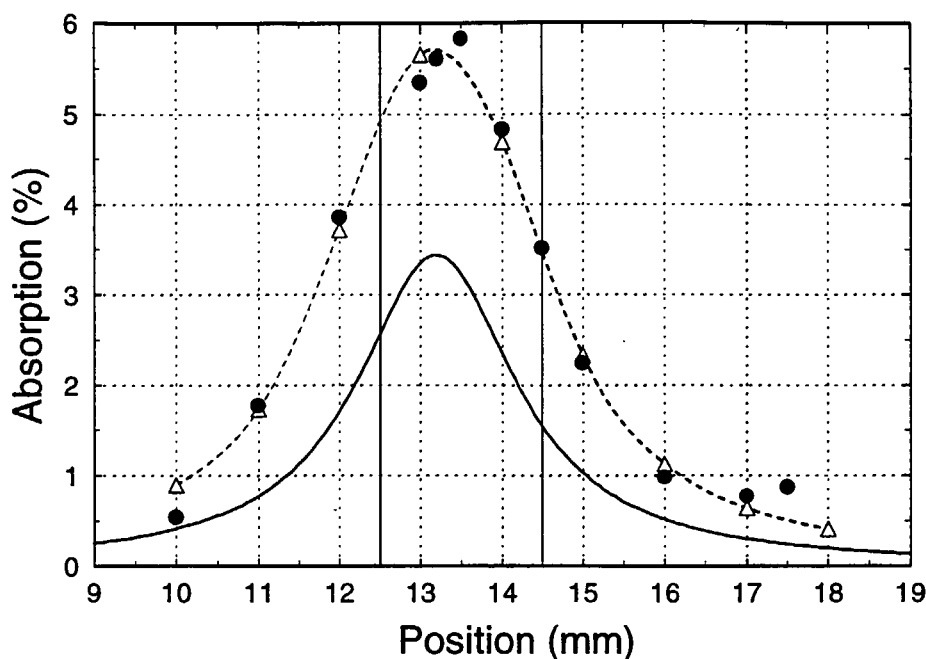
$$\Phi l = \frac{\alpha \eta \Theta}{b} \quad (5.1)$$

Metoden til bestemmelse af  $\alpha$  består i at variere højden af klyngebeamet, så dette passerer hen over lysstrålen. Dette gøres ved at indstille positionen af 2 mm-spalten på forskellige værdier med  $\frac{1}{2}$  til 1 mm mellemrum, idet beamintensiteten ved hver position optimeres ved små justeringer af spændingen på Wienfilteret. Den relative absorption måles for hver spalteindstilling, følgende metoden skitseret i foregående afsnit, idet der bruges bredbåndsllys for at øge absorptionsintensiteten. Den relative absorption er givet ved:  $\frac{I_D}{I_M} \cdot 100\%$ .

Herved fås et antal målepunkter, der udviser et maksimum ved en given spalteposition, og falder hen til hver side (se figur 5.3). Denne "kurve" afspejler fordelingen af lysintensitet, som den ser ud for et 2 mm bredt klyngebeam.



Til bestemmelse af overlappet er det imidlertid nødvendigt at kende den faktiske fordeling af lysintensiteten, hvorfor der bør kompenseres for den endelige spaltebredde.



**Figur 5.3:** Måling af overlap for  $\text{Na}_{40}^+$ . Den relative absorption er målt for varierende indstilling af 2 mm-spalten (sorte punkter). Her ud fra er en "udfoldet" Breit-Wigner-kurve fundet, som beskrevet i teksten (optrukken linie). Fitteparametrene er:  $Y_{\max} = 3,44$ ;  $X_0 = 13,19$  og  $\Gamma = 2,36$  (halvværdibredden). Trekkanterne er resultatet af 2 mm-integrationer af denne kurve, og den stiplede linie er en spline til disse punkter. Positionen af 2 mm-spalten under måling af det absolute tværsnit er markeret med to lodrette streger.

Dette gøres ved hjælp af en fitterutine, der ud fra en valgt funktion af passende form, fitter parametrene således at integrationer af denne kurve over 2 mm, centreret omkring hvert målepunkt, passer til de målte værdier. Således fås en "udfoldet" kurve, der svarer til den faktiske lysintensitetsfordeling, som har givet anledning til den målte absorption i hvert punkt.

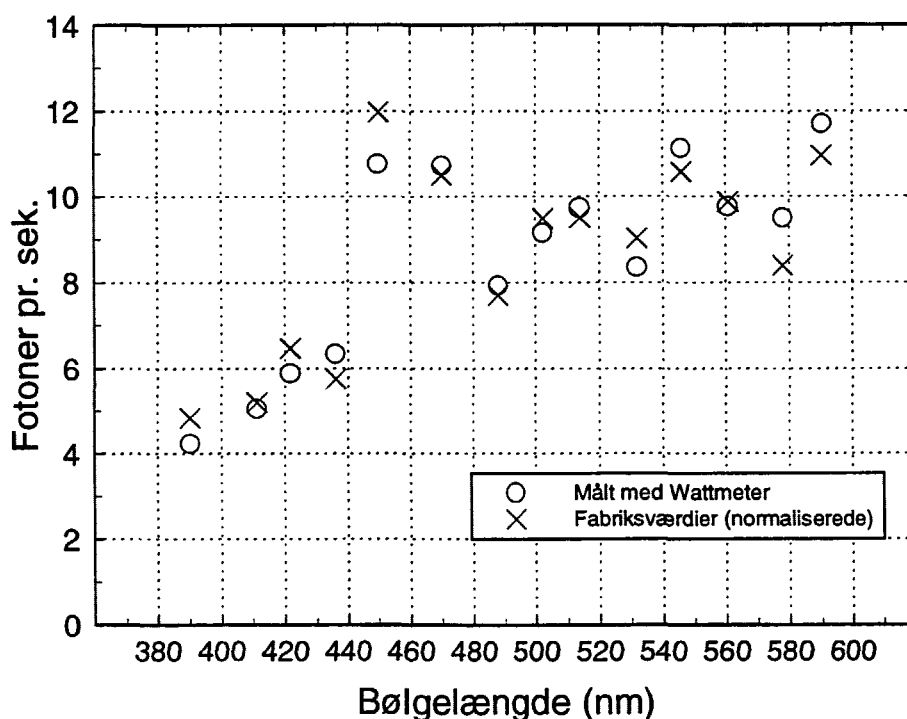
Der er fittet med både Gauss-, Lorentz- og Breit-Wigner-kurver. Den sidste er valgt, fordi den gav det pæneste fit. Almindelig fejlkvadratminimering er benyttet ved brug af Minuit-pakken udviklet på CERN [27].

Overlappingsprocenten findes nu simpelthen ved at integrere lysintensitetskurven over de 2 mm svarende til spalteindstillingen ved måling af det ab-

solutte tværsnit, og sammenholde dette med den totale lysintensitet. Det giver dog ikke mening at finde sidstnævnte ved en integration til uendelige grænser, så denne er estimeret ved et integral fra 9,2-17,2 mm (symmetrisk omkring maksimumværdien, se figur 5.3).

Resultatet er at 53% af det lys, der passerer et filter, rammer klyngebeamet ( $\alpha = 0,53$ ). Der er her set bort fra, at lensens brændvidde kan afhænge svagt af bølgelængden. Det anslås at det målte overlap er behæftet med en usikkerhed på  $\pm 5\%$ .

Herefter mangler blot en bestemmelse af fotonfluxen gennem de enkelte farvefiltre. Denne er målt med et Wattmeter, hvorved den samlede effekt gennem hvert filter bestemmes. Division med fotonenergien giver så det antal fotoner, der passerer et filter pr. sekund. Der kan her være en lille systematisk fejl, som følge af at ikke alt lys opfanges af Wattmeteret. Resultatet af disse målinger, der reproducerede indenfor et par procent, er vist i figur 5.4.



**Figur 5.4:** Effekten gennem hvert farvefilter målt med Wattmeter og beregnet fra fabrikkens angivelser (se tekst). Den stigende tendens af transmissionsevnen med bølgelængden er den samme i de to tilfælde. De med Wattmeteret målte værdier er anvendt til tværsnitsberegningen.

Da xenonlampens udgangseffekt ved hver enkelt bølgelængde er kendt, kan målingerne sammenlignes med de af fabrikanten angivne filtertransmissioner. Disse er givet ved kurver over den procentvise transmission som funktion af bølgelængden. Integration af kurverne giver transmissionen i % nm. Halv-værdibredden af kurverne er typisk omkring 10 nm, og lampeeffekten kan betragtes som konstant i dette interval. Produktet af lampeeffekten (W/nm) og integralet af transmissionskurven giver derfor den transmitterede effekt.

Det kan imidlertid ikke afgøres hvor meget af den af lampen udsendte effekt, der rent faktisk rammer filteret. Spildprocenten giver sig udslag i at de således beregnede værdier ligger systematisk højere end de målte værdier (ca. 400%). Fabriksværdierne i figur 5.4 er derfor normaliserede således at middelværdien af de to sæt værdier er ens.

Der ses at være rimelig overensstemmelse, på nær punkterne ved 450 og 578 nm, hvor der er godt 10% afvigelse. Der er givet en vis usikkerhed i aflæsningen af lampens effektkurve, der varierer en del mellem 400 og 500 nm, men de målte fluxer gennem 450 nm og 470 nm filtrene (der er reproduceret adskillige gange) har faktisk ændret sig i forhold til tidligere målinger fra 1992. Således må enten emissions- eller transmissionsforholdene have ændret sig. Filterets transmissionsevne antages at være uforanderlig, men snavs eller belægninger kan have en indflydelse. Derudover kan lampens emissions-spektrum eller indstillingen af de hjul, der holder filtrene, have undergået en forandring.

Hermed er alle ingredienser til stede til beregningen af det absolutte tværsnit af de forskellige klynge størrelser. Således udtrykt ved direkte målbare størrelser bliver ligning 4.3:

$$\sigma = \frac{I_D}{I_M} \frac{b}{\alpha \eta \Theta} \sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{Nm_{\text{Na}}}} \frac{1}{N-1} \quad (5.2)$$

idet der her er tale om tværsnit pr. valenselektron.

### 5.3 Reduktion af statistisk usikkerhed

Den i afsnit 5.1 omtalte størrelse  $I_D$  kan udtrykkes som differensen mellem tællertallene af døtrene i det belyste og det ubelyste spektrum. Mærkes disse nu henholdsvis  $D_i$  og  $D'_i$ , kan vi skrive:

$$I_D = \sum_{i=1}^3 (D_i - D'_i) \quad (5.3)$$

Alle tælleletal antages at være Poissonfordelte, således at spredningen af dem er givet ved kvadratroden af tælleallet. Den statistiske usikkerhed på de beregnede absolutte tværsnit ved hver energi findes så ved brug af ophobningsloven, og er med god tilnærmelse givet ved:

$$s_{\sigma} \approx \frac{b}{\alpha\eta\Theta} \sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{Nm_{\text{Na}}}} \frac{1}{N-1} \frac{1}{I_M} \sqrt{\sum_i D_i + \sum_i D'_i} \quad (5.4)$$

Den er således ganske følsom overfor det absolutte tælleletal i de enkelte døtre, hvilket giver problemer med den ovenfor omtalte for-fordampning på ca. 10%. Denne fører til relativt store tælleletal i første datter, og kommer således til at dominere den beregnede usikkerhed, uden i øvrigt at have nogen relevans for målingen.

I måleserien for  $\text{Na}_{14}^+$  til  $\text{Na}_{48}^+$  løstes dette problem ved indførelsen af en potentialbarriere før belysningspunktet, således at klyngerne decelereredes med næsten 2 keV for siden igen at accelereres til 2 keV. Dette gjorde at for-fordampede klynger, der har lavere energi, blev afvist ved barrieren, mens de andre lige akkurat kunne slippe over.

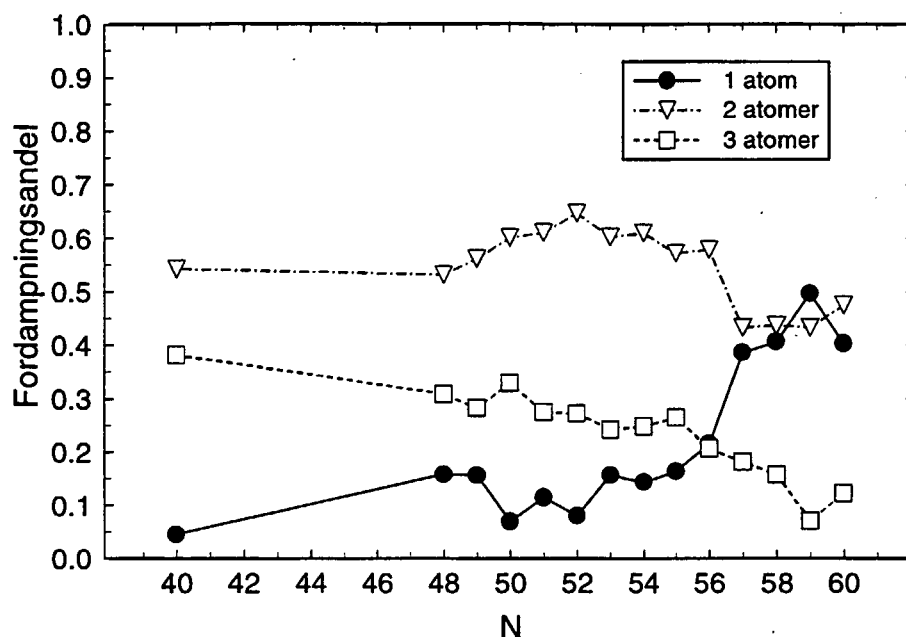
Denne løsning virker imidlertid ikke for klynger i det her målte størrelses-interval, idet energiforskellen er for lille til at en passende indstilling af potentialbarrieren kan findes. Vi har derfor været nødt til at leve med for-fordampningen i målingerne.

For-fordampningen kan dog elimineres kunstigt i databehandlingen, såfremt tværsnit kan beregnes uden at den første datter indgår. Dette gøres simpelt hen ved at beregne  $I_D$  som  $\sum_{i=2}^3 (D_i - D'_i)$  i stedet for som i ligning 5.3. Her ved opnås tværsnitsprofiler med stærkt reducerede usikkerheder, men som til gengæld er systematisk fortegnede, idet andelen af lys-induceret enkeltatom-fordampning - i forhold til den samlede lys-inducerede fordampning - afhænger af fotonenergien. Dette skyldes at henfaldskonstanten afhænger af energien (jfr. appendiks B), således at større energi fører til øget sandsynlighed for, at flere atomer når at fordampe inden separationen i energifilteret.

Hvis nu denne energiafhængighed kan beskrives med en universel funktion, vil de fortegnede profiler kunne korrigeres hermed. For at en sådan funktion skal kunne findes, må følgende to betingelser være opfyldt: 1) Henfaldskonstantens energiafhængighed må være givet ved en glat kurve. 2) Henfaldskonstanten må ikke variere signifikant med klyngestørrelsen (indenfor et vist interval).

Den første betingelse sikrer at det overhovedet giver mening at ville fitte en funktion, den anden at korrektionen bliver ensartet for alle klynger. Denne

fremgangsmåde introducerer således, under forudsætning af at de to antagelser holder, en lille systematisk usikkerhed til gengæld for en væsentlig reduktion af spredningen af de enkelte datapunkter.



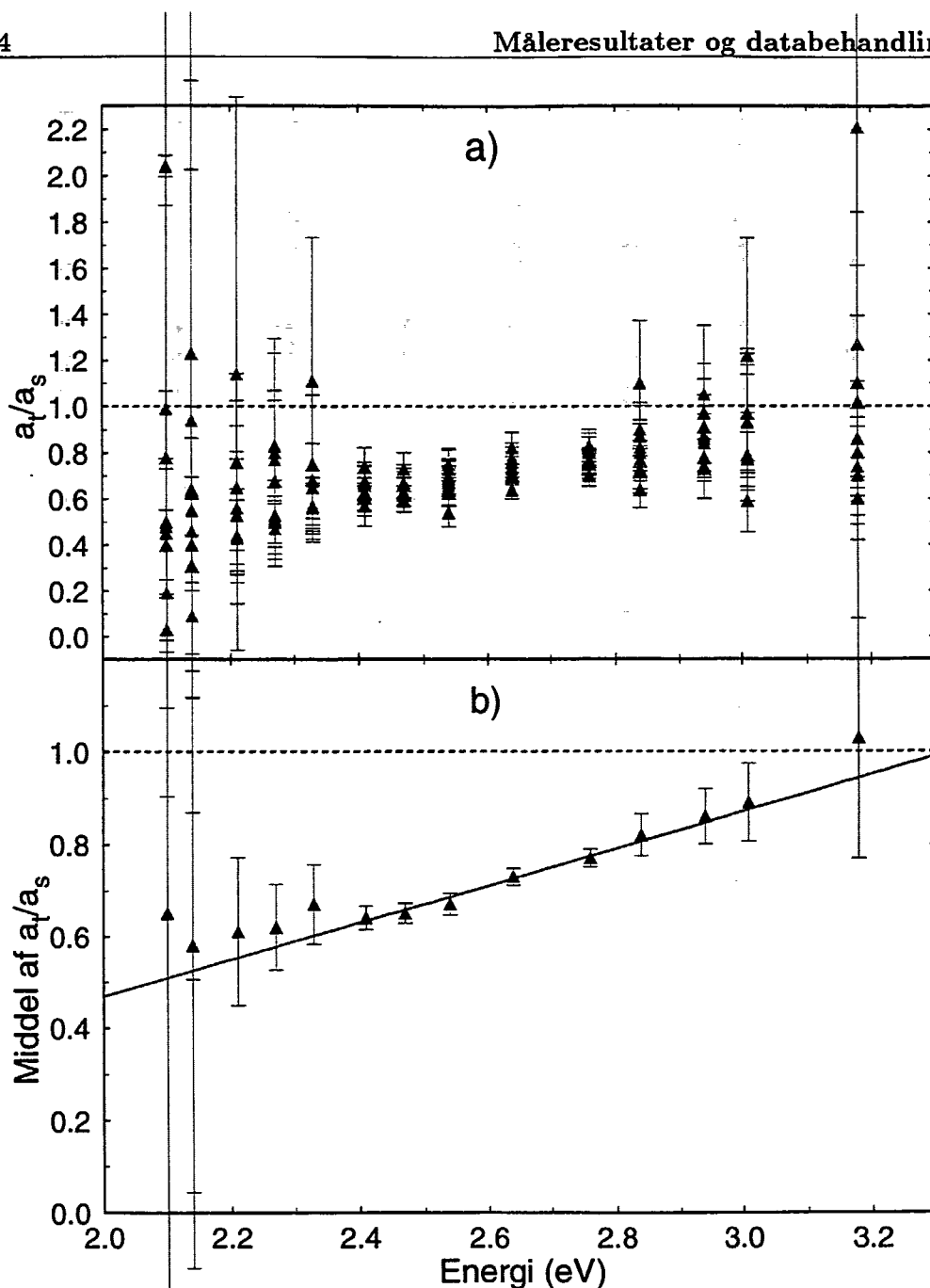
**Figur 5.5:** Fordelingen af den samlede lys-inducerede fordampning på 1, 2 og 3 atomer ved 2,64 eV (470 nm). Andelen af enkeltatom-fordampning ses at ændre sig meget lidt i intervallet fra  $N=48$  til 56, hvorefter der sker et spring. Denne tendens går igen ved de øvrige energier, hvor usikkerheden tillader at aflæse den.

Fordelingen af lys-induceret fordampning på 1, 2 og 3 atomer, som funktion af klynge størrelsen, er undersøgt for alle energier. Udenfor resonansen er usikkerhederne for store til at nogen information kan udledes, men for de fem energier med størst absorption kan en tydelig tendens aflæses. Resultatet for resonansstop-energien er vist i figur 5.5.

Den lille ændring af enkeltatom-fordampningens andel i intervallet 48-56 retfærdiggør, at den i det følgende skal betragtes som værende konstant i dette område.

Vi vil nu indføre den konvention at den relative absorption,  $I_D/I_M$ , beregnet på grundlag af ligning 5.3 betegnes med  $a_s$ , mens den beregnet ved udeladelse af første datter kaldes  $a_t$ .<sup>1</sup> Hvis antagelsen om at de i figur 5.5 viste fordamp-

<sup>1</sup> Disse suffikser kommer af betegnelserne *single peak* og *twin peak*, der hentyder til hvor mange toppe, der henregnes til "moderbeamet".



**Figur 5.6:** Forholdet mellem den relative fordampning beregnet uden og med første datter, for de ni klyngestørrelser  $\text{Na}_{48}^+$  til  $\text{Na}_{56}^+$ .

a) Forholdet plottet for de ni klyngestørrelser separat. Spredningen ses at være meget lille for de fem midterenergier, svarende til absorptionsresonansen. Der er endvidere ingen systematik i spredningen.

b) Middelværdien over de ni klyngestørrelser. En ret linie fittet med usikkerhedsvægtet fejlkvadratminimering indfanger samtlige punkter indenfor usikkerheden. Linien er givet ved:  $y = 0,40 \cdot x - 0,34$ .

ningsandele afhænger af energien som en glat funktion er god, bør forholdet  $a_t/a_s$  udvise en sådan "glat" energiahængighed. Dette er vist på figur 5.6, hvoraf det ses at forholdet beskrives godt ved en lineær sammenhæng.

Efter alt at dømme er de to forudsætninger for korrektionen til fulde opfyldt, og den må således formodes at give et pålideligt billede af de faktiske plasmonprofiler. De i næste afsnit viste tværsnitsprofiler er således fundet ved at beregne den relative absorption,  $a$ , på følgende vis:

$$a = \left\langle \frac{a_s}{a_t} \right\rangle_{40-56} a_t \quad (5.5)$$

hvor den statistiske usikkerhed på  $a$  er lig den statistiske usikkerhed på  $a_t$ , mens korrektionen introducerer en lille systematisk usikkerhed.

Dette betyder til gengæld, at absorptionen i for-fordampede klynger nu vil registreres (jfr. diskussion i afsnit 5.1), og der vil således ske en vis indblanding af tværnittet for  $\text{Na}_{N-1}^+$  i beregningen af tværnittet for  $\text{Na}_N^+$ . Vi vurderer dog at gevinsten i form af formindskede usikkerheder er tilstrækkelig til at de modificerede data giver et mere korrekt billede af profilernes form end de umodificerede.

Afbildninger af forholdet  $a_t/a_s$  for  $\text{Na}_{57}^+$  til  $\text{Na}_{60}^+$ , svarende til dem i figur 5.6, fører til en ret linie med samme hældning, men liggende på et lidt lavere niveau. Korrektionen er således også gyldig mht. profilformen for disse klynge størrelser, men vil føre til en vis reduktion af det absolutte niveau af det beregnede tværnit.

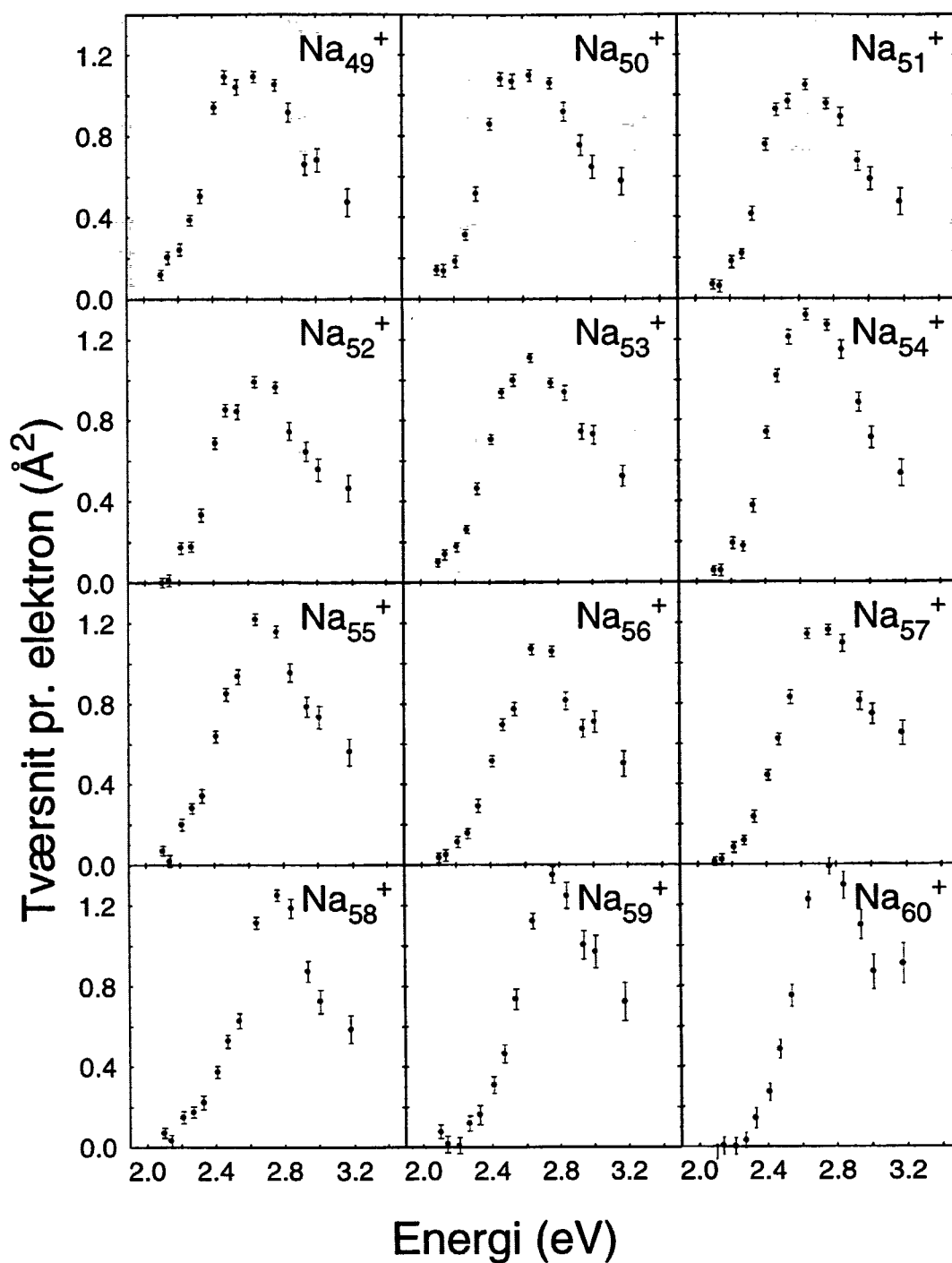
Disse fire profiler er derfor korrigeret ligesom de øvrige, og derefter renormaliseret så de modificerede data udfylder den samme procentdel af sumreglen som de umodificerede.<sup>2</sup> Dette giver profilerne deres "naturlige" størrelse.

## 5.4 Plasmonprofiler

Resultatet af målingerne af absolut tværnit for  $\text{Na}_{49}^+$  til  $\text{Na}_{60}^+$ , behandlet som beskrevet i de foregående afsnit, er vist i figur 5.7. De skal her blot have nogle enkelte overordnede kommentarer med på vejen. Mere indgående fortolkninger vil blive beskrevet i det følgende kapitel.

Selve absorptionsresonansen er indfanget ganske godt, men det bemærkes at samtlige spektre har en "hale" til højenergisiden, således at målingerne

<sup>2</sup>Graden af udfyldning af sumreglen skal betragtes nærmere i næste kapitel.



**Figur 5.7:** De målte absolutte absorptionstværsnit pr. valenselektron for  $\text{Na}_{49}^+$  til  $\text{Na}_{60}^+$ . Usikkerhederne er reducerede med den i afsnit 5.3 beskrevne metode. Bemærk at usikkerhederne systematisk er størst for højenergipunkterne. Dette skyldes den ringere transmissionsevne af disse filtre (jfr. figur 5.4).



ikke går i nul. Det benyttede bølglængdeinterval har således ikke været tilstrækkelig bredt til at få hele profilen med.<sup>3</sup> Til lavenergisiden går datapunkterne derimod i nul, i hvert fald for de lidt større klynger, så her må absorptionsprofilen formodes at være beskrevet til fulde.

Resonansen udviser en meget bred top for de lavere masser (bestående af 5-6 punkter for  $\text{Na}_{49}^+$ ), som så gradvist indsnævres efterhånden som klyngerne bliver større. Dette fortolkes således, at resonansen er en superposition af flere toppe, svarende til forskellige længder af principalakserne i den deformerede klynge, som beskrevet i afsnit 2.1. Denne deformation af klyngerne bliver mindre efterhånden som de nærmer sig skalafslutningen ved  $\text{Na}_{59}^+$ , hvilket giver sig udslag i at de to toppe rykker nærmere sammen, således at superpositionen fremstår mere smal.

$\text{Na}_{59}^+$  formodes at være sfærisk, hvilket skulle give anledning til en enkelt, meget smal top. Der synes imidlertid også her at være en højenergi-hale, som der ikke umiddelbart kan redegøres for. Dette fænomen skal diskuteres mere indgående i næste kapitel.

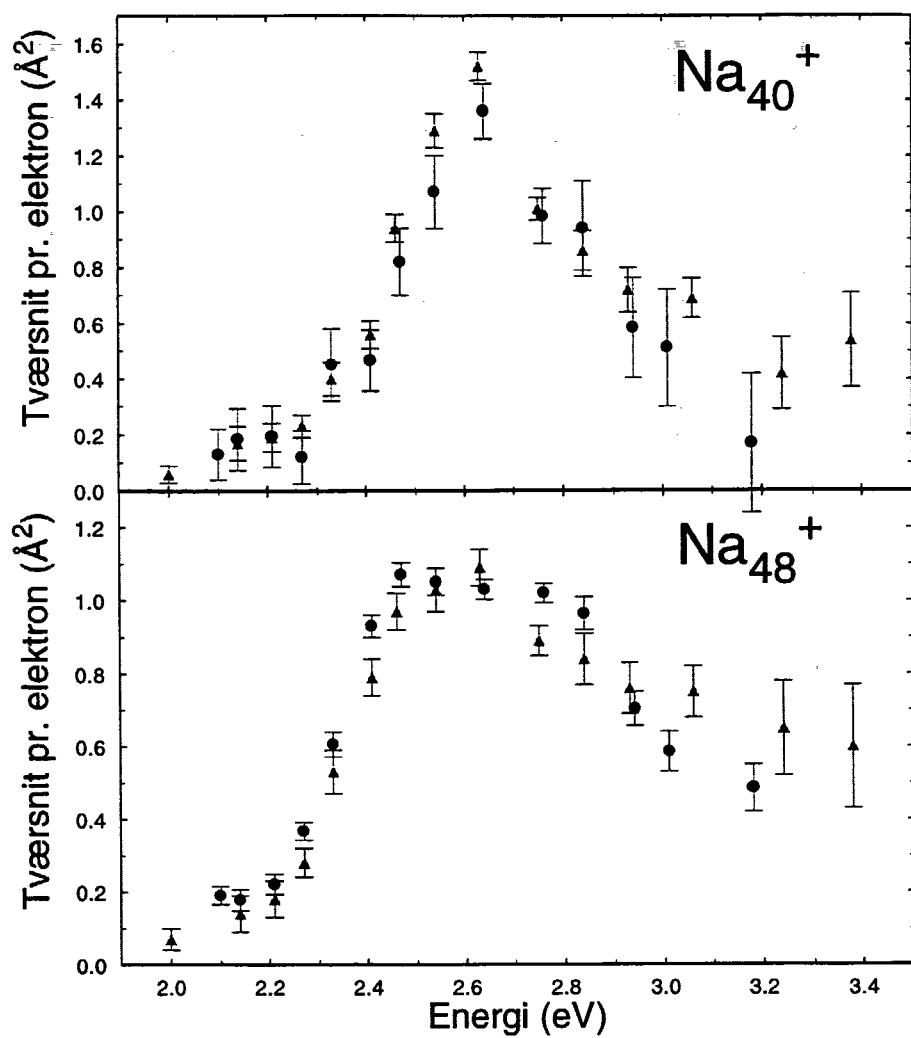
## 5.5 Reproducerbarhed

Til slut skal nogle enkelte kommentarer knyttes til reproducerbarheden af disse målinger. Af målingerne fra den tidligere måleserie [11] er  $\text{Na}_{40}^+$  og  $\text{Na}_{48}^+$  gentaget i denne ombæring. Resultatet er, sammen med de gamle målinger, vist på figur 5.8. Det ses heraf at såvel den stejle stigning på lavenergisiden (hvor usikkerhederne er mindst) som højden af resonanstoppet, reproducerer rimeligt indenfor usikkerheden.

De gamle målinger lader dog til at have mere hale til højenergisiden end de nye, specielt for  $\text{Na}_{48}^+$ . Det skal dog bemærkes at usikkerhederne er temmelig store her. Endvidere synes  $\text{Na}_{48}^+$  at være atypisk for den gamle måleserie, idet den har langt mere hale end de øvrige målinger. Den lille uoverensstemmelse på højenergipunkterne betragtes derfor ikke som en indikation af noget målemæssigt problem, og vi konkluderer at reproducerbarheden er tilfredsstillende.

---

<sup>3</sup>Under målingerne indgik også et 366 nm filter (3,4 eV), men dette viste sig desværre at være defekt (nul transmission), så datapunktet måtte kasseres.



**Figur 5.8:** Tidligere målinger fra [11] (trekanter) og nye målinger (cirkler) på  $\text{Na}_{40}^+$  og  $\text{Na}_{48}^+$ .

# Kapitel 6

## Fortolkning

Hensigten med det gennemførte forsøg har været at bestemme udviklingen af deformationen af enkeltioniserede natriumklynger efterhånden som  $1g$ -skallen fyldes. Dette er søgt gjort ved at måle absorptionstværsnittet som funktion af bølgelængden af det absorberede lys, idet tidligere målinger har antydnet en relativt enkel sammenhæng mellem sfæroidale deformationer og en opsplitning af absorptionsresonansen i to toppe.

Spørgsmålet er så, hvilken information om klyngernes form, der kan udledes af de i kapitel 5 viste måleresultater. Besvarelsen af dette spørgsmål falder i to hovedafsnit: Først diskuteres det hvorvidt den tidligere anvendte simple fortolkning endnu er brugbar, og siden sammenlignes målingerne med nye teoretiske beregninger af Thomas Hirschmann.

Til en begyndelse skal nogle af de karakteristiske fysiske størrelser, der umiddelbart kan udledes af resultaterne, dog kommenteres. Det drejer sig om absorptionsstyrken, der giver et mål for graden af kollektivitet i oscillationen, og dermed angiver et mål for hvor god en approksimation Mie-plasmonen fra kapitel 2 er. Endvidere skal centroide-energien beregnes, hvorved en sammenligning med Mie-energien kan foretages. Endelig skal bredden af de målte profiler have nogle ord med på vejen.

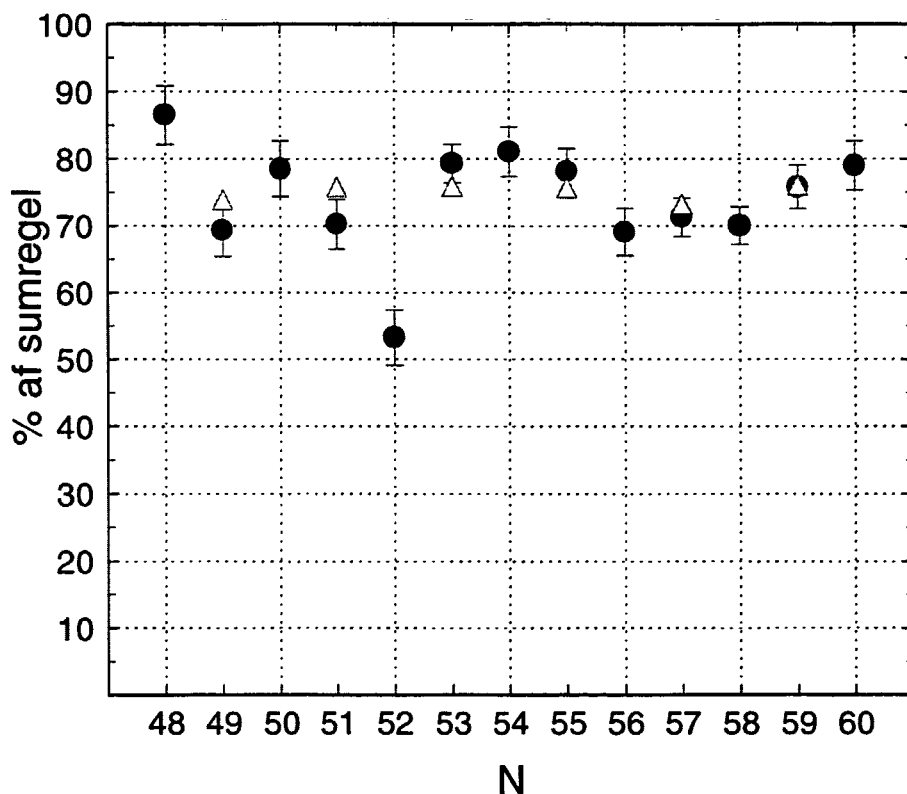
### 6.1 Absorptionsstyrke

Som beskrevet i afsnit 2.2 kan Thomas-Reiche-Kuhn-sumreglen bruges til at vurdere hvor stor en andel af valenselektronerne, der deltager i lysabsorptionen.

Et mål for absorptionsstyrken af de målte plasmoner kan gives ved at summere over tværsnittet ved de enkelte energier multipliceret med passende energiintervaller:

$$S = \sum_{i=1}^{14} \sigma(E_i) \Delta E_i \quad (6.1)$$

$\Delta E_i$  er intervallet fra  $(E_i + E_{i-1})/2$  til  $(E_i + E_{i+1})/2$ , således at hele det målte energiområde inkluderes. Målepunkterne ligger omtrent midt i hvert energiinterval. Ved de to endepunkter vælges et interval svarende til afstanden mellem næstsidste og sidste datapunkt. Resultatet af disse grove integraler, angivet som procentvis andel af den maksimale absorptionsstyrke, givet ved ligning 2.44, er vist i figur 6.1.



**Figur 6.1:** Andel af den totale absorptionsstyrke udfyldt af de målte plasmoner (sorte punkter). Trekkanterne angiver et tilsvarende mål for beregninger udført af T. Hirschmann, som skal omtales nærmere i afsnit 6.5.

Den eksperimentelle absorptionsstyrke er beregnet på grundlag af de umodificerede data, dvs. tværsnit beregnet direkte med den i afsnit 5.1 skitserede metode - uden reduktion af usikkerhederne. Dette skyldes, at modifikationen trods alt introducerer en systematisk usikkerhed, og da usikkerhederne på absorptionsstyrken i forvejen ikke er så store, er reduktionen unødvendig.

Usikkerhederne findes ved brug af ophobningsloven, og er givet ved:

$$s_S = \sqrt{\sum_{i=1}^{14} (s_{\sigma_i} \Delta E_i)^2} \quad (6.2)$$

hvor  $s_{\sigma_i}$  er fundet fra ligning 5.4 ved at summere over alle tre døtre.

Næsten samtlige plasmoner udfylder mellem 70 og 80% af sumreglen, hvilket bekræfter tesen om en kollektiv excitation ( $\text{Na}_{52}^+$  falder dog udenfor med kun 53%). De manglende 20-30% af styrken afspejler det forhold, at ikke hele absorptionsprofilen er blevet indfanget ved målingerne (jfr. figur 5.7), hvilket ses af tidligere omtalte højeenergihale. Der kan ikke umiddelbart redegøres for hvorfor styrken tilsyneladende distribueres til højere energier, men dette skal omtales nærmere sidenhen, i forbindelse med en diskussion af profiltredningen og en sammenligning med teoretiske beregninger af Thomas Hirschmann (afsnit 6.5).

## 6.2 Centroide-energien

For en given klynge størrelse beregnes middelenergien af absorptionsprofilen, også kaldet centroide-energien, vha. følgende formel

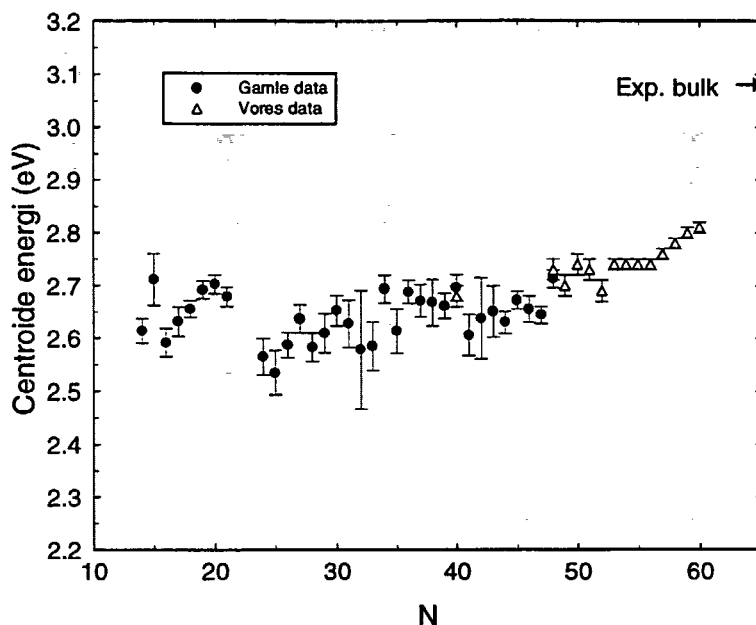
$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{14} \sigma(E_i) E_i \Delta E_i}{\sum_{i=1}^{14} \sigma(E_i) \Delta E_i} \quad (6.3)$$

hvor  $\sigma(E_i)$ ,  $E_i$  og  $\Delta E_i$  er defineret i afsnit 6.1. Usikkerheden på  $\langle E \rangle$  beregnes vha. ophobningsloven og bliver

$$s_{\langle E \rangle}^2 = \sum_{i=1}^{14} \frac{\left( E_i \Delta E_i \sum_{j=1}^{14} \sigma(E_j) \Delta E_j - \Delta E_i \sum_{j=1}^{14} \sigma(E_j) E_j \Delta E_j \right)^2}{\left( \sum_{j=1}^{14} \sigma(E_j) \Delta E_j \right)^2} s_{\sigma_i}^2 \quad (6.4)$$

hvor  $s_{\sigma_i}$  er den statistiske usikkerhed på tværsnittet målt ved fotonenergien  $E_i$ . Vi benytter værdier af  $\sigma(E_i)$  og  $S_{\sigma_i}$  beregnet ud fra de originale måledata, dvs. inden de blev modificeret for at mindske usikkerheden.

På figur 6.2 har vi plottet de gamle målinger af centroide-energien fra [11] sammen med vores data. Det ses ud fra figuren, at for de to klyngestørrelser



**Figur 6.2:** Centroide-energiens afhængighed af klyngestørrelsen  $N$

$N = 40$  og  $48$ , hvor vi har gentaget de gamle målinger, er der en rimelig overensstemmelse mellem de gamle og nye målinger. De nye data er ret konstante i intervallet  $N = 48$  til  $N = 56$  varierende omkring en værdi på  $2.73$  eV, hvorefter de stiger i intervallet  $N = 57$  til  $N = 60$ .

Middelværdien af centroide-energiene for de gamle målinger ( $N = 14$  til  $48$ ) er  $2.64$  eV, mens den for de nye målinger ( $N = 48$  til  $60$ ) er  $2.75$  eV. Dette er i overensstemmelse med, at centroide-energien forventes at stige med voksende klyngestørrelse og til slut blive lig værdien i det faste stof. Resonansfrekvensen for absorption af dipolstråling i en makroskopisk kugle, har vi beregnet i afsnit 2.1.1. Den er lig den såkaldte Miefrekvens, hvilket svarer til en energi på

$$E_{\text{Mie}} = \hbar \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e r_s^3} \right)^{1/2} = 3,30 \text{ eV}$$

Her er  $r_s = 2.16$  Å ved  $500$  K [11]. Dette er den teoretisk forudsagte værdi af centroide-energien i det faste stof. Denne værdi kan også måles ved at måle absorptionen af dipolstråling på en plan overflade af natrium, og korrigere

den derved fundne centroide-energi med en geometrisk faktor på  $\sqrt{2}/\sqrt{3}$ , som korrigerer for forskellen i absorption på en plan overflade og en kugle. Resultatet er 3.08 eV [11], og denne værdi har vi angivet på figuren. I forhold til begge disse værdier er centroide-energiene for klyngerne væsentligt rødforskudt. Dette kan forklares ved, at den negative sky bestående af valenselektronerne rager ud over den positive sky fra ionerne, den såkaldte spill-out effekt (se afsnit 2.1.1). Da andelen af udenforliggende elektroner pr. arealenhed,  $\zeta$ , regnes for uafhængig af klyngestørrelsen vil spill-out leddet være proportionalt med forholdet mellem overfladearealet og volumet af klyngen, dvs. med  $N^{-1/3}$ , og dermed aftage med voksende klyngestørrelse.

Selvom centroide-energien skal stige med voksende klyngestørrelse, er stigningen i slutningen af vores måleserie for kraftig til at kunne forklares med en reduktion af spill-out effekten. Endvidere er stigningen i kontrast til det konstante niveau i intervallet  $N = 48$  til 56. I appendiks B har vi lavet en model af fordampningen af atomer fra en klynge som har absorberet lys. Modellen viser, at andelen af klynger som ikke når at fordampe et atom inden energifilteret, afhænger stærkt af energien af det lys som absorberes. En forklaring af stigningen kunne derfor være, at for de største klynger er fordampningstiderne blevet så lange, at en væsentlig del af klyngerne for de lave fotonenergier ikke når at fordampe et atom inden energifilteret, og dermed ikke bliver registreret som datterklynger. Dette ville medføre, at tværsnittene for de lave fotonenergier bliver målt lavere end de egentlig er, og dermed føre til en højere værdi af centroide-energien. Modellen forudsiger at 13 % af klyngerne ikke vil have fordampet et atom for  $N = 60$  og laveste fotonenergi 2.1 eV. Denne andel er for lav til at medføre en væsentlig ændring af centroide-energien, men da modellen er ret simpel kan det godt være, at effekten er underestimeret. Til gengæld skulle man forvente, at absorptionsstyrken ville falde for de høje klyngestørrelser, hvis en substantiel del af de klynger der har absorberet lys ikke bliver registreret som døtre, og dette har vi ikke målt (se figur 6.1).

## 6.3 Profilbredden

I den simple fortolkning består hver absorptionsprofil af en superposition af to resonanstoppe givet ved Lorentzkurver (afsnit 3.3). Et mål for bredden af en absorptionsprofil er derfor halvværdi-bredden af de to Lorentzkurver, der fittes til profilen (se næste afsnit). Disse bredder er angivet i tabel 6.1 og ligger mellem 0.32 og 0.46 eV.

I dette afsnit vil vi kort gennemgå nogle af de mekanismer, som bidrager til bredden og give en vurdering af deres betydning.

Heisenbergs usikkerhedsrelation giver en fundamental begrænsning for, hvor nøjagtigt energien af en exciteret tilstand,  $E^*$ , der henfalder eksponentielt med en given levetid,  $\tau$ , kan bestemmes

$$\Delta E^* \tau \geq \hbar$$

Hvor  $\Delta E^*$  angiver spredningen af  $E^*$ , og vi har benyttet at  $\Delta\tau = \tau$  for eksponentielt henfald. Kendes levetiden af en exciteret tilstand kan den tilhørende usikkerhed på excitations-energien bestemmes. Dermed kan det vurderes, hvilken bredde resonanstoppene hørende til en given excitations-energi får, som følge af dette grundlæggende princip.

Henfaldskanalerne for overfladeplasmonen er endnu ikke særlig velforståede. En mulighed er at plasmonen henfalder ved, at klyngen udsender en elektron. Dette kan vi her se bort fra, idet ioniseringsenergien for 2. elektron er omkring 5 eV (jfr. figur 4.2), hvilket er næsten 2 eV mere end de højeste fotonenergier.

En anden mulighed er at energien i plasmonen gradvist bliver overført til ionerne, og herunder øger den vibrationelle energi af disse, hvilket efterfølgende fører til fordampning af atomer. Dette er den faktiske henfaldskanal for plasmonen. Levetiden for plasmonen er i dette tilfælde ca. 1 ps [3]. Idet  $\hbar = 6.582 \cdot 10^{-16}$  eV s fås, at  $\Delta E^* \geq 6.6 \cdot 10^{-4}$  eV for denne proces. Bredden, der følger af plasmonens henfald til ion-vibrationer, giver altså et meget lille bidrag til den observerede bredde.

Det er to andre effekter, der menes at være ansvarlige for den observerede bredde.

Den første effekt er, at absorptionsprofilen i virkeligheden ikke kun består af én resonansfrekvens pr. akse, men nærmere af en række egenfrekvenser. Populært sagt måler vi ikke lyden af en stemmegaffel med kun én egensvingning, men nærmere lyden af en kirkeklokke, hvor der er et antal egensvingninger. Idet hver enkelt egenfrekvens har en vis bredde, overlapper de enkelte resonanstoppe, og den resulterende profil bliver en bred top.

Kvantitative beregninger af placeringen og oscillatorstyrken af disse egenfrekvenser i sfæriske natriumklynger sker vha. *Random Phase Approximation* [42]. RPA-metoden adskiller sig fra den klassiske plasmonmodel gennemgået i afsnit 2.1 ved, at den behandler plasmaexcitationen af klyngen på et mikroskopisk niveau. I den klassiske plasmonmodel betragtes excitationen som svingningen af et enkelt legeme, der har en karakteristisk egenfrekvens. RPA-metodens udgangspunkt er, at de exciterede tilstande i klyngen opbygges af enkelt partikel-hul excitationer fra grundtilstanden. I grundtilstanden



er enkeltpartikel-tilstandene uafhængige af hinanden, hvilket svarer til at potentialet, som beskriver vekselvirkningen mellem dem, med god tilnærmelse er givet ved et middelfelt. Når klyngen exciteres ændres potentialet, således at partikel-tilstandene bliver korrelerede. Slutresultatet bliver en række exciterede kollektive tilstande, som er opbygget af kohærente partikel-hul excitationer. Fordelingen af disse kollektive tilstande eller egenfrekvenser betragtes som værende uafhængig af temperaturen.

Forskellen mellem den klassiske plasmonmodel og RPA-metoden er, at man i stedet for to resonansfrekvenser for aksialt deformerede klynger, i RPA-metoden som nævnt beregner adskillige egenfrekvenser. De vigtigste af disse, dem med mest oscillatorstyrke, ligger tæt på de resonansfrekvenser, der beregnes i den klassiske plasmonmodel, således at forudsigelserne af positionen af toppene i absorptionsprofilen ikke ændrer sig nævneværdigt fra den klassiske plasmonmodel til RPA-metoden. Resultatet af RPA-metoden beskrives ofte, som at resonansfrekvenserne fra den klassiske plasmonmodel er blevet fragmenteret ved interferens med partikel-hul excitationer.

Den anden effekt er, at vi måler på et ensemble af varme klynger, hvilket medfører en såkaldt ensembleforbredning. Denne forbredning skyldes, at de termiske fluktuationer af ionbaggrunden vil give sig udslag i små afvigelser fra ligevægtsformen. Dermed måles på et ensemble af forskellige klyngeformer, der hver især har lidt forskellige resonansfrekvenser. Fordelingen omkring en given ligevægtsform kan beskrives med en Boltzmann-faktor, idet temperaturen giver adgang til et vist område af potential-energi-overfladen. Beregninger på et sådant ensemble fører til, at absorptionsprofilen får en gaussisk form med en bredde, der afhænger proportionalt af  $\sqrt{T}$  [35, 18]. Sådanne fluktuationer i formen har især betydning for små klynger, hvor overfladeeffekter er vigtige.

Det formodes at bredden af de målte profiler er domineret af disse to effekter. Da forsøget ikke tillader nogen kontrol af temperaturen, er det dog ikke muligt at afgøre i hvilket omfang bredden afhænger af denne. Den observerede højenergihale kunne derimod tænkes at være et resultat af fragmentering.

Med kun 14 datapunkter og relativt store usikkerheder, er det heller ikke muligt at bestemme profilformen særlig præcist. I den tidligere måleserie [11] valgtes Lorentzkurver til fittene, ud fra den betragtning at disse har mere højenergihale end Gausskurver. Vi har fulgt dette valg, men der er i øvrigt ikke den store forskel på kvaliteten af fit med de to forskellige funktioner.

## 6.4 Opsplitning af absorptionsprofilerne?

I den tidligere måleserie på  $\text{Na}_{14}^+$  til  $\text{Na}_{48}^+$  fremviste de målte absorptionspektre en tydelig systematik af opsplittede resonanstoppe, der muliggjorde en enkel fortolkning i form af sfæroidale deformationer [11]. Spektrene opfattedes som superpositioner af to simple absorptionskurver, svarende til to forskellige akselængder, analogt til ligning 2.37. Ved at fitte to Lorentzkurver til de målte datapunkter, kunne kvantitativ information om klyngens form således uddrages af absorptionsspektrene.

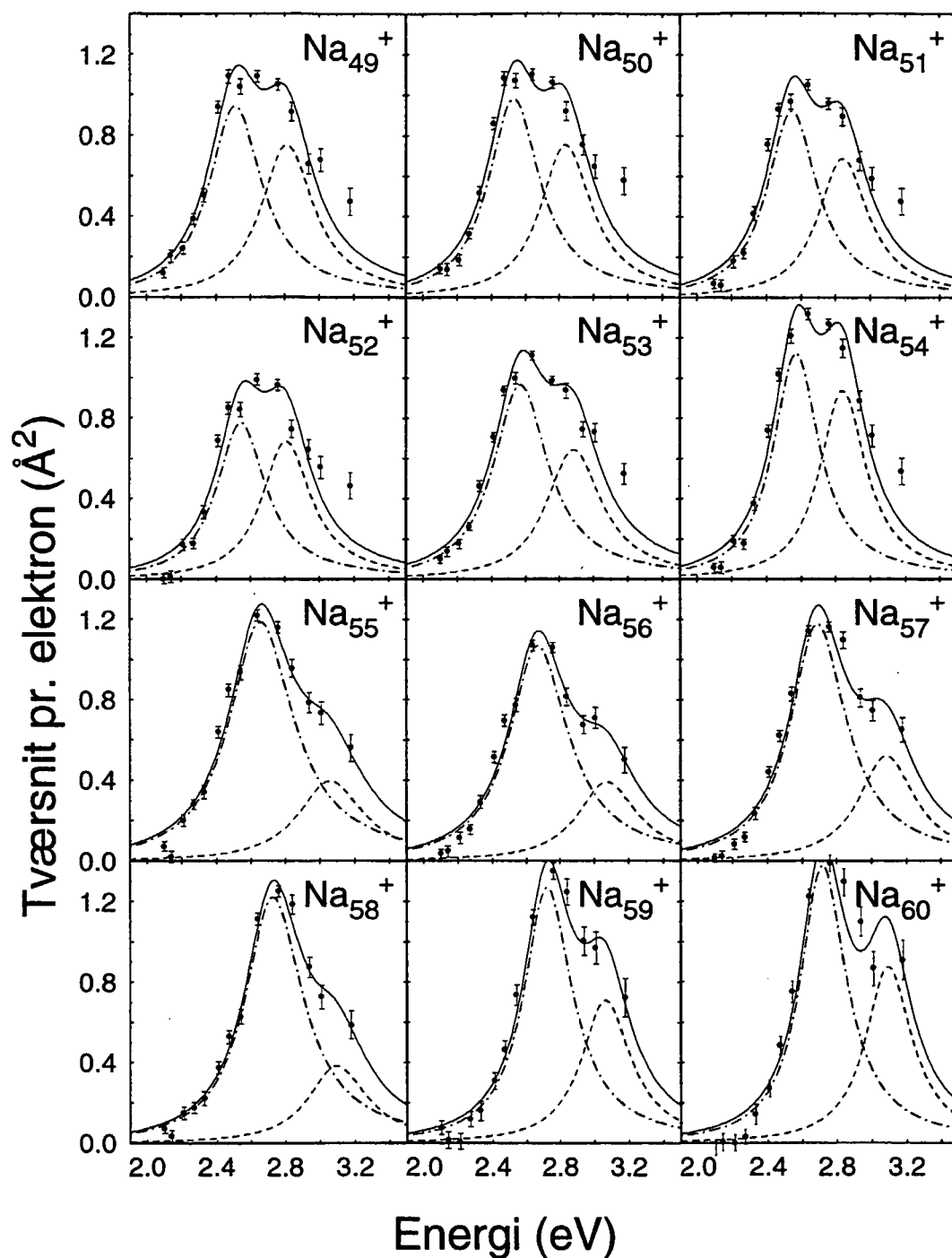
Spørgsmålet er om denne fremgangsmåde fortsat kan benyttes i det her målte størrelsesinterval, og således danne grundlag for en sammenligning med de i kapitel 3 forudsagte deformationer (tabel 3.3). For at undersøge sagen, har vi lavet nogle tilsvarende Lorentzfits til de i figur 5.7 viste datapunkter. Der er fittet med 5 parametre: to centroide-energier, to højder og en fælles bredde.

Det giver ikke væsentlig bedre fits at tillade to forskellige bredder, og de kun 14 datapunkter taget i betragtning, er det ønskeligt at reducere antallet af parametre mest muligt. Der er dog ikke noget fysisk grundlag for at forvente at de to Lorentzkurver skulle have præcis samme bredde.

Fittene er gjort som usikkerhedsvægtet fejlkvadratminimering ved brug af MINUIT-pakken [27], og resultaterne vises i figur 6.3. Slutværdien af fitteparametrene er angivet i tabel 6.1.

Det bemærkes at fittene til de første seks datasæt tager sig temmelig ensartede ud, med en dominerende lavenergitop og en lidt lavere, tætliggende højenegitop. Mellem  $\text{Na}_{54}^+$  og  $\text{Na}_{55}^+$  sker der et pludseligt skift, således at lavenergitoppen bliver væsentlig større end højenegitoppen, der samtidig rykker opad, så afstanden mellem de to centroider forøges. En nærmere granskning af fittene vil dog afsløre, at dette spring er lidt af en tilfældighed.

De første datasæt karakteriseres af ret brede toppe med 4-5 punkter på samme niveau, der kræver begge Lorentzkurver for at kunne fittes tilfredsstillende, mens højenegihalen svæver udenfor den fittede kurve. De brede toppe indsnævres gradvist for større  $N$ , og ved  $\text{Na}_{55}^+$  er det åbenbart tilstrækkeligt med en enkelt Lorentzkurve til at fitte toppen, hvorfor den anden frigøres til at fitte højenegihalen. Den pludselige omskiftning fortolkes derfor ikke som nogen fysisk effekt, men er snarere udtryk for et spring mellem to lokale minima i fittefunktionen, som følge af den gradvise indsnævring af profilerne.



**Figur 6.3:** De samme profiler som i figur 5.7 er her vist med to fittede Lorentz-kurver (stiplede linier) samt superpositionen af disse (optrukken kurve). De to fittede kurver har samme halvværdibredde. Værdier af de 5 fitteparametre er givet i tabel 6.1.

Dermed er anvendeligheden af fittene allerede draget i tvivl, men vi skal dog forfølge tankegangen i den simple fortolkning lidt endnu, for at undersøge om den eventuelt kan bruges til noget.

Ifølge den i afsnit 2.1.4 opstillede model for deformerede klynger, vil egenfrekvensen for svingninger langs en given akse afhænge af akselængden som givet ved ligningerne 2.41 og 2.42. Dermed kan forholdet mellem de to centroide-energier, uddraget fra de fittede Lorentzkurver, omsættes til en værdi af den sfæroidale deformationsparameter,  $\eta$ , ved brug af ligning 3.11.

De således fundne værdier af  $\eta$  og de tilsvarende akseforhold er også angivet i tabel 6.1. Det ses heraf, at anlægges den enkle fortolkning ud fra fittene, viser eksperimentet oblate former over hele linien - i eklatant modstrid med de teoretiske forudsigelser fra kapitel 3!

tabel 3.3).

N	Energi1 (eV)	Energi2 (eV)	Bredde (eV)	Højdel (Å <sup>2</sup> )	Højde2 (Å <sup>2</sup> )	H1/H2	Akse- forhold	$\eta$
48	2,501	2,824	0,371	0,944	0,769	1,228	1.285	-0,25
49	2,509	2,813	0,375	0,944	0,753	1,254	1.246	-0,22
50	2,528	2,836	0,369	0,981	0,753	1,303	1.248	-0,22
51	2,546	2,842	0,354	0,920	0,687	1,339	1.234	-0,21
52	2,543	2,808	0,349	0,778	0,685	1,136	1.205	-0,19
53	2,568	2,884	0,394	0,966	0,644	1,500	1.251	-0,22
54	2,569	2,840	0,325	1,125	0,938	1,199	1.208	-0,19
55	2,656	3,060	0,455	1,189	0,397	2,995	1.329	-0,28
56	2,670	3,076	0,424	1,069	0,392	2,727	1.329	-0,28
57	2,692	3,087	0,394	1,179	0,522	2,259	1.314	-0,27
58	2,728	3,097	0,411	1,223	0,383	3,193	1.282	-0,25
59	2,723	3,065	0,351	1,269	0,711	1,785	1.257	-0,23
60	2,718	3,094	0,325	1,379	0,876	1,574	1.291	-0,25

**Tabel 6.1:** I kolonne 2-6 vises værdier af fitteparametrene til de to Lorentz-funktioner for hver klyngestrørelse. Endvidere er angivet forholdet mellem de to højder, akseforholdet (fundet vha. ligning 2.43) og de tilsvarende værdier af  $\eta$  (ligning 3.11).

De eksperimentelt bestemte værdier af  $\eta$  afspejler ligeledes det kunstige spring mellem  $\text{Na}_{54}^+$  og  $\text{Na}_{55}^+$ , og giver relativt store deformationer omkring den lukkede skal ved  $\text{Na}_{59}^+$ . De giver derfor ikke mening for de sidste 6 klyngestrørelser, hvor den tilsyneladende deformation blot er et udtryk for

højenergihalen. Denne har åbenbart sit udspring i andre forhold end deformation, da hele grundlaget for den enkle fortolkning bygger på at magiske klynger ( $\text{Na}_{59}^+$ ) er sfæriske.

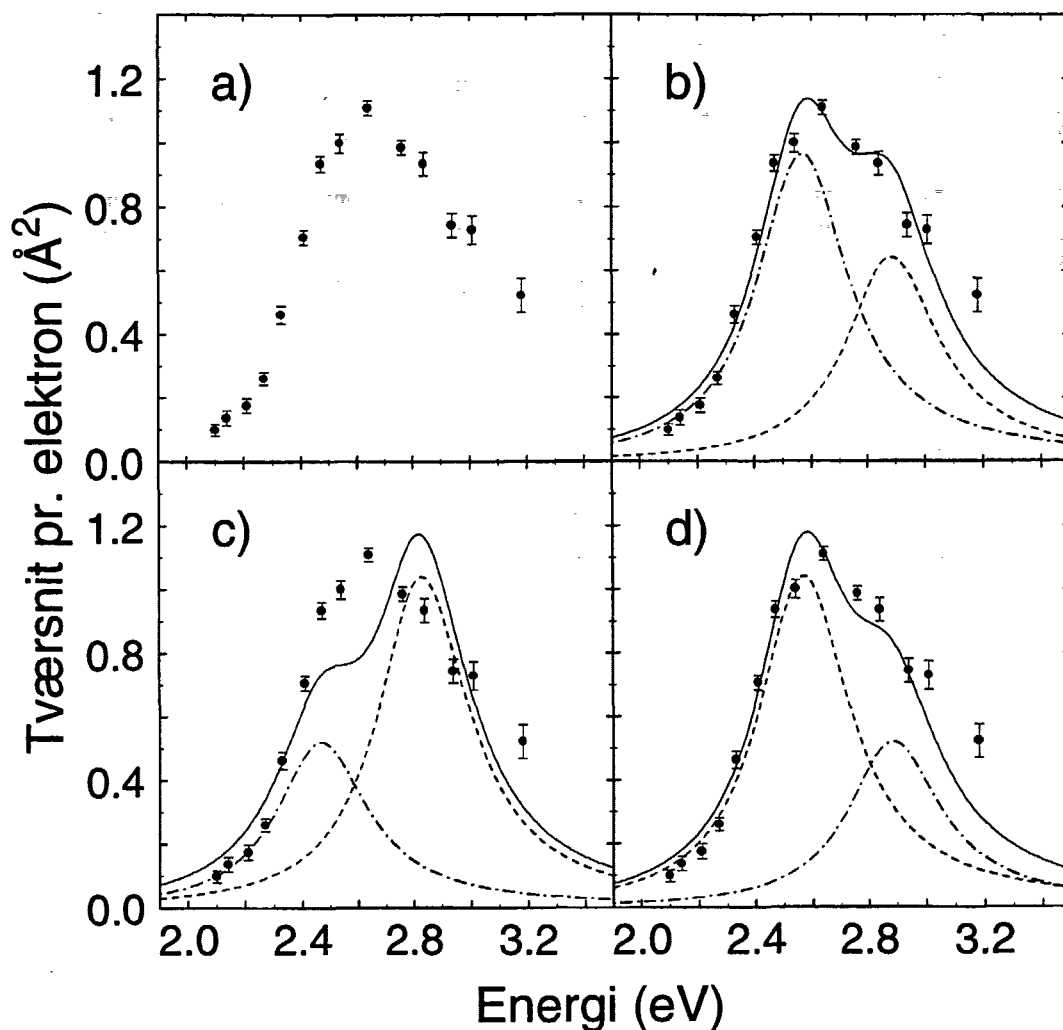
I tabel 6.1 er forholdet mellem de to højder af de fittede Lorentzkurver tillige anført. Dette bør principielt være 2 for oblate klynger og  $\frac{1}{2}$  for prolate, men de faktiske værdier antyder ikke udpræget oblate former.  $\text{Na}_{53}^+$  er den, der kommer tættest på blandt de første seks.

Da  $\text{Na}_{53}^+$  således lader til at være bedste bud på en oblat klynge, i den simple fortolkning, skal denne benyttes til en nærmere undersøgelse, ved brug af den i kapitel 2 opstillede plasmon-model.

I figur 6.4 vises igen de rene eksperimentelle datapunkter og profilen med Lorentzfits. Derudover vises en beregning fra plasmon-modellen, på grundlag af den af Clemenger-Nilsson-modellen forudsagte deformation, samt Lorentzkurver med den eksperimentelle deformation, hvor plasmon-modellen er benyttet til at gennemtvinge et 2:1 forhold mellem de to højder. De to beregninger er normaliserede til samme procentdel af sumreglen som de modificerede data udfylder.

Beregningen af absorptionsprofilen i figur 6.4c sker vha. ligning 2.37. Den eneste ubestemte parameter i denne ligning er halvværdibredden,  $\gamma_i$ , hvorfor den fittede værdi fra tabel 6.1 bruges. Egenfrekvenserne kan bestemmes fra udtrykkene i ligning 2.41, når  $\omega_0$  og  $\eta$  er kendt.  $\eta$  er taget fra tabel 3.3 og  $\omega_0$  er manipuleret således at den beregnede profil falder sammen med datapunkterne. Dette er gjort ved at justere spill-out-parameteren i ligning 2.17. God overensstemmelse er opnået for  $\zeta = 0,023$  elektroner/ $\text{\AA}^2$ , hvilket gælder alle de målte klynge størrelser.

Det ses af figur 6.4c, at der som forventet er temmelig dårlig overensstemmelse mellem den således beregnede profil og de eksperimentelt bestemte punkter. Indenfor rammerne af den simple plasmon-model synes eksperimentet således at afkræfte forudsigelserne om prolate former. Dette standpunkt skal dog modificeres i næste afsnit, hvor en mere omfattende beregning af absorptionsprofilen for prolate klynger betragtes. Der er dog overensstemmelse i størrelsesordenen af de teoretisk forudsagte prolate deformationer (tabel 3.3) og de oblate former fra tabel 6.1. Dette giver sig udtryk i at den samlede profilbredde passer ganske godt.



**Figur 6.4:** Sammenligning af  $\text{Na}_{53}^{+}$ -profilen med beregninger fra plasmon-modellen (kapitel 2).

a) De eksperimentelle datapunkter vist alene.

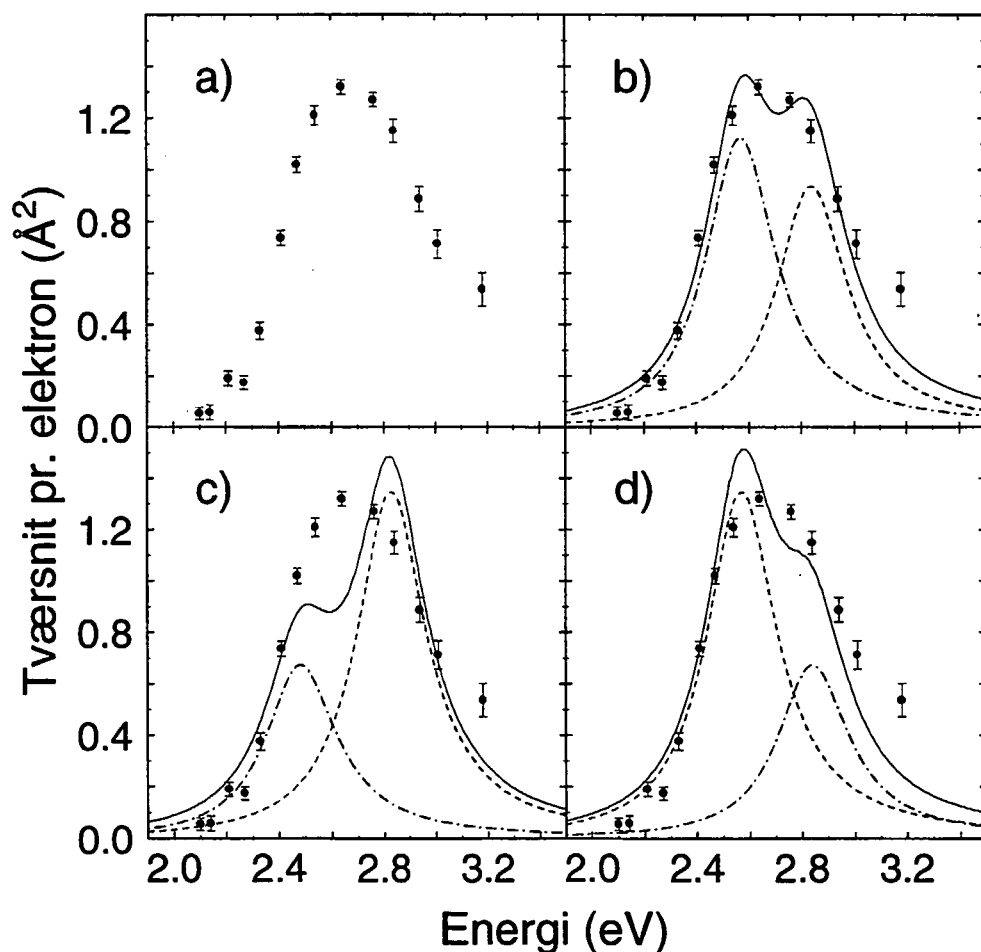
b) Profil med to fittede Lorentzkurver (5 parametre).

c) Absorptionsprofil beregnet på grundlag af den af Clemenger-Nilsson-modellen forudsagte prolate deformation ( $\eta = 0,21$ ). Der er benyttet samme bredde som i b), og spill-out-parameteren i ligning 2.17 er manipuleret så profilen falder sammen med de eksperimentelle datapunkter ( $\zeta = 0,023 \text{ Å}^{-2}$ ).

d) Halvværdibredden og centroide-energiene er de samme som i b), men højderne er beregnet fra ligning 2.38, hvorved et 2:1 forhold er gennemtvunget.

Mere interessant er det at betragte hybridene i figur 6.4d. Denne er frembragt ved at benytte de fittede centroide-energi og halvværdibredden fra tabel 6.1, og så i øvrigt beregne højderne fra ligning 2.38. Dette giver således et 2:1 forhold mellem de to toppe, hvilket fører til en ret spids og høj lavenergitop med en tydelig skulder på højenergisiden.

Overensstemmelsen må her siges at være tilstrækkelig god til at denne klynge ville kunne betragtes som oblat. Det er imidlertid ikke tilstrækkeligt med god overensstemmelse for en enkelt klyngestørrelse. Med kun 14 datapunkter er det helt nødvendigt at have et generelt mønster, for at kunne fæste lid til deformationer uddraget på grundlag af fit med 5 parametre. Til sammenligning vises derfor fire tilsvarende profiler af  $\text{Na}_{54}^+$  i figur 6.5.



**Figur 6.5:** Samme plots som i figur 6.4, blot for  $\text{Na}_{54}^+$ . Værdien af  $\eta$  i c) er 0,20 og spill-out er sat til  $0,023 \text{ Å}^{-2}$ .

Overensstemmelsen med beregningen på grundlag af den i Clemenger-Nilsson-modellen fundne deformation er igen meget dårlig. Af 6.5d ses imidlertid at det påtvungne 2:1 forhold også fører til en betydelig forværring af sammenfaldet med datapunkterne, hvilket også er tilfældet for  $N = 49-52$ . Den gode overensstemmelse er således forbeholdt  $\text{Na}_{53}^+$ , hvilket giver et temmelig svagt grundlag for troværdigheden af denne simple fortolkning.

Da tillige den forventede systematik udebliver, og fittene til de sidste seks klynge størrelser er i åbenbar modstrid til forventningen om aftagende deformation, må det konkluderes at den tidligere anvendte fortolkning ud fra en opsplitning af absorptionsresonansen, ikke længere er mulig i det her undersøgte størrelsesinterval.

## 6.5 Sammenligning med mere avanceret model

I afsnit 6.4 har vi redegjort for, at den simple fortolkning af sammenhængen mellem absorptionsprofil og klyngeform vha. Lorentzfits ikke passer særligt godt med vores måleresultater, og endvidere fører til konklusioner om oblate klyngeformer, som er i modstrid med samtlige teoretiske beregninger af klyngers form. I dette afsnit vil vi sammenligne vores måleresultater med en mere detaljeret model for en klynges respons på en ydre påvirkning i form af dipolstråling. Modellen består af tre dele. Først beregnes klyngens form i grundtilstanden, og derefter beregnes et spektrum af egenverdier hørende til de exciterede egentilstande, og endelig udledes hvorledes de enkelte egentilstande anslås af det ydre felt. Beregningerne er foretaget af Thomas Hirschmann.

### 6.5.1 Formen af potential-energi-overfladen

I [26] er denne beregning af potential-energi-overflader præsenteret. Den består i at løse Kohn-Sham ligningerne med brug af LDA på et cylindrisk gitter, dvs. der regnes kun på aksialsymmetriske former. Der benyttes en mere avanceret udgave af jellium-modellen kaldet "the structure averaged jellium-model", som reproducerer eksperimentelt bestemte størrelser som overfladespændingen, bindingsenergier og bulk moduli korrekt for de simple metaller. I modellen medtages påvirkningen fra ionernes struktur i middel. Effekten af spin er ikke medtaget, hvilket betyder at der kun regnes på klynger med



et lige antal valenselektroner, hvor elektroner med modsatrettet spin parvist går sammen, således at det resulterende spin er nul.

Klyngerne tillades at deformeres vha. 3 frihedsgrader kaldet  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  og  $\beta_4$ , svarende til aksiale kvadrupol-, oktopol- og heksadekapol-deformerede former. Dette gøres ved at parametrisere jelliumskyen af ionerne,  $\rho_J$ , på følgende måde

$$\rho_J(\varrho, z) = \frac{\rho_0}{1 + \exp((r_{\text{eff}}(\theta) - R_0)/\alpha)} \quad (6.5)$$

$$r_{\text{eff}}(\theta) = \frac{r\mathcal{N}}{1 + \sum_{l=2,3,4} \beta_l Y_{l0}(\theta) - \sum_{l=2,3,4} \beta_l^2 / 4\pi} \quad (6.6)$$

hvor  $\varrho$  og  $z$  er  $r$ - og  $z$ -koordinaten i cylindriske koordinater,  $R_0 = r_s N^{1/3}$ ,  $Y_{l0}$  er sfæriske harmoniske funktioner,  $\theta \in [0, \pi]$  er polarvinklen,  $r$  er radius i sfæriske koordinater,  $\mathcal{N}$  er en parameter, der benyttes til at holde partikelantallet konstant, og  $\alpha = 1,0$  a.u. er overfladediffusiviteten. Størrelsen  $\alpha$  afgør hvor stejle kanter jelliumskyen har, og dermed hvor stort spill-out elektronskyen herefter vil have, hvilket igen er med til at bestemme værdien af resonansenergiene.

Idet den totale energi afhænger af de 3 deformationsparametre, kan grundtilstands-formen af potential-energi-overfladerne findes ved at variere  $\beta_{2,3,4}$  og bestemme det tilhørende globale minimum i den totale energi.

### Sammenligning af de beregnede deformationer med eksperimentet

I afsnit 2.1.1 udledte vi resonansfrekvensen  $\omega_0$  for harmoniske svingninger af elektronskyen mod jelliumskyen for en sfærisk klynge. En tilsvarende udregning for en sfæroidalt deformeret klynge giver to resonansfrekvenser og dermed to resonansenergier for harmoniske svingninger langs symmetriaksen  $z$  og vinkelret på denne

$$E_z^2 = \hbar^2 \frac{\alpha_z}{Nm_{Na}} = \frac{e^2 \hbar^2}{Nm_{Na}} \int \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_I(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.7)$$

$$E_{\perp}^2 = \hbar^2 \frac{\alpha_{\perp}}{Nm_{Na}} = \frac{e^2 \hbar^2}{2Nm_{Na}} \int \left( \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \varrho} \right) V_I(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (6.8)$$

her er  $V_I$  det elektrostatiske potential hidrørende fra ionbaggrunden,  $\rho(\mathbf{r})$  tætheden af elektronskyen og  $\alpha_z$ ,  $\alpha_{\perp}$  er kraftparametrene i henholdsvis  $z$ -retningen og vinkelret på denne.

N	49	51	53	55	57	59
$\eta$	0.19	0.20	0.18	0.16	0.06	0

**Tabel 6.2:** Værdien af deformationsparameteren  $\eta$  bestemt ud fra modellen.

Forskellen mellem de to resonansenergier giver et mål for den overordnede deformation af klyngen, som vi udtrykker ved den tidligere definerede størrelse  $\eta$  (se ligning 3.11). Sammenhængen mellem  $\eta$ ,<sup>1</sup> og resonansenergierne tilvejebringes af ligning 2.43, der giver en sammenhæng mellem resonansfrekvenserne og forholdet mellem akselængderne i den deformerede klynge. Størrelsen  $\eta$  kan dermed beregnes ud fra modellen ved brug af disse ligninger. I tabel 6.2 er resultatet angivet. Det ses, at modellen forudsiger prolate former,  $\eta > 0$ , mens eksperimentet (se tabel 6.1) forudsiger oblate,  $\eta < 0$ , dvs. også denne beregning af grundtilstands-formerne er i modstrid med den simple fortolkning af måleresultaterne vha. Lorentzfits.

### 6.5.2 Ideen i LRPA

Det lineære respons af klyngen på et ydre elektrisk felt beregnes også i modellen. Dette gøres ved LRPA-metoden, hvor LRPA står for *local random phase approximation*. Ideen i metoden er at bestemme et spektrum af egenoperatorer og egenverdier  $\{Q_n, \hbar\omega_n\}$ , der repræsenterer en mængde af exciterede egentilstande. Disse egentilstande fortolkes som en form for generaliserede kollektive egensvingninger i klyngen, således at den ydre excitationoperator kan skrives som en linearkombination af egenoperatorer, hvorved responset af klyngen på den ydre operator kan beregnes.

Det springende punkt i metoden er, at man skal vælge en basis af lokale operatorer, som bruges til at frembringe egenoperatorerne. Denne basis skal vælges stor nok til, at resultatet af beregningen ikke ændres væsentligt ved at tilføje flere operatorer, men samtidig lille nok til at beregningen rent numerisk er overkommelig. Til gengæld er fordelen ved denne metode, at den bortset fra basen af lokale operatorer kun involverer størrelser hørende til grundtilstanden af klyngen, som allerede er bestemt i den foregående udregning af potential-energi-overfladerne.

Slutresultatet af beregningen er et spektrum af excitations-energier, der angiver energien af de tilstande som er blevet anslået af det ydre felt, og en række tilhørende oscillatorstyrker, der angiver hvor meget hver exciteret tilstand bærer af den samlede oscillatorstyrke. Den samlede oscillatorstyrke er

<sup>1</sup>Der er en funktion af forholdet mellem akselængderne i den deformerede klynge.

konstrueret således, at den er lig TRK-sumreglen (se afsnit 2.2), og styrken af hver enkelt tilstand angives i procent af TRK-sumreglen, og dermed i procent af absorptionsstyrken  $S_{\max} = N \cdot 1.0975 \text{ eV } \text{\AA}^2$  (se ligning 2.44).

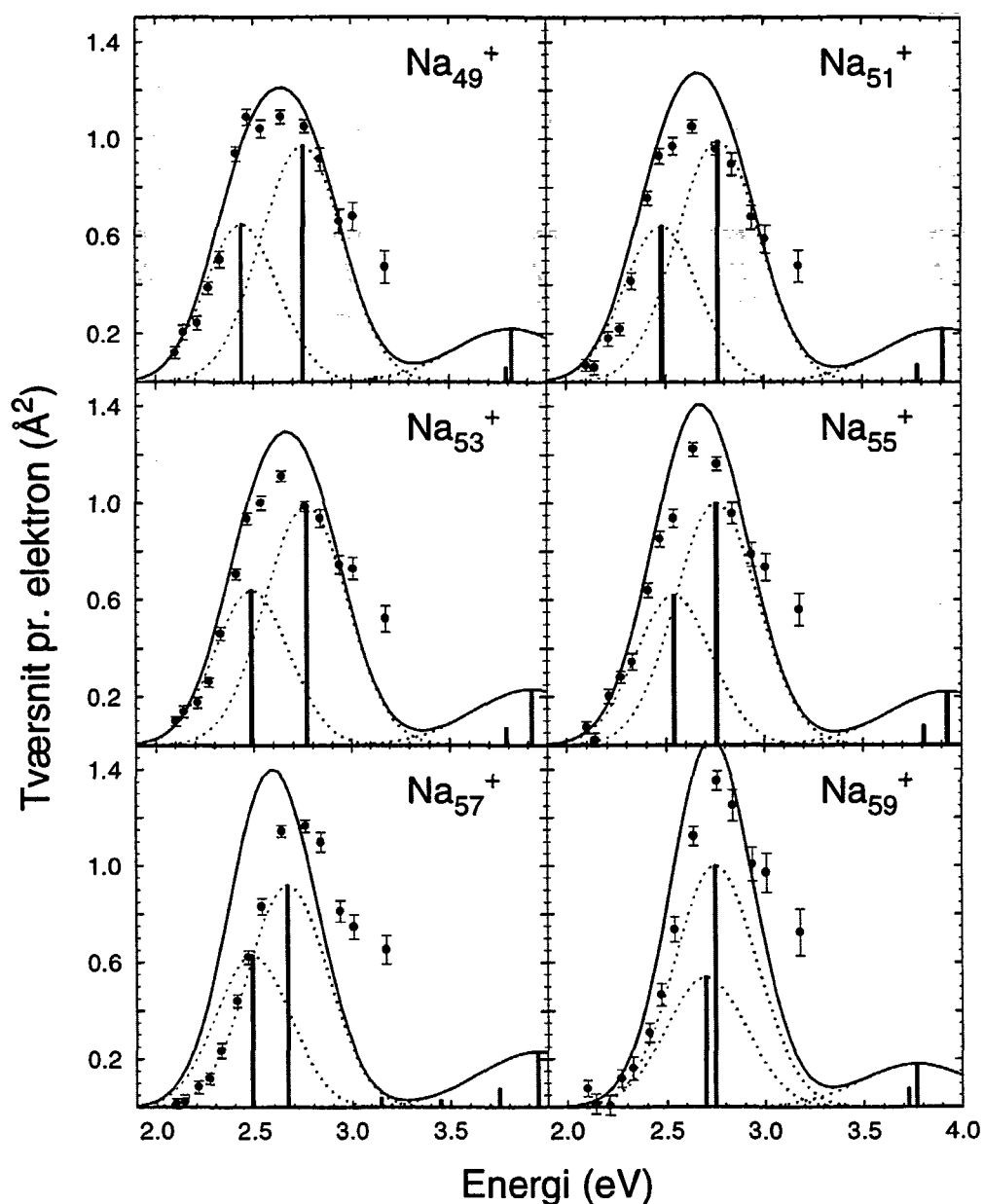
I LRPA-spektret er der typisk to førende tilstande eller "modes" med excitationenergier beliggende i energiintervallet fra 2.5 eV til 3.0 eV, som sammen bærer ca. 75 % af den samlede oscillatorstyrke. Disse to tilstande fortolkes som svarende til overfladeplasmonen. Resten af oscillatorstyrken fordeles på en række tilstande med højere excitationenergier i intervallet fra 3.0 eV til 5.0 eV, der fortolkes som volumen-tilstande, dvs. excitationer i klyngen som hovedsagelig involverer fluktuationer i tætheden af elektronskyen.

De to overflade-tilstande er rimeligt godt konvergeret, dvs. placeringen og styrken af dem afhænger kun lidt af hvilken basis af lokale operatorer, der er brugt. Til gengæld er volumen-tilstandene ikke særligt godt konvergeret, og deres nøjagtige placering skal derfor ikke tages for højtideligt. Det vigtige er, at de "stjæler" noget styrke fra overflade-tilstandene. Den manglende styrke i de eksperimentelt bestemte absorptionsstyrker (se afsnit 6.1) forklares altså i modellen med forekomsten af volumen-tilstande. Der forsvinder ydermere mest styrke fra overfladetilstanden med størst energi, således at det forventede 2:1 forhold reduceres for de prolate former (for oblate former skulle forholdet derimod forventes at blive større).

### 6.5.3 Sammenligning mellem eksperiment og model

Idet bredden af de forskellige resonanser ikke beregnes i LRPA-metoden, må vi indføre denne kunstigt for at kunne sammenligne det diskrete LRPA-spektrum med de eksperimentelle data. Dette gøres ved at udfolde de to overflade-tilstande og den vigtigste volumen-tilstand med Gausskurver, hvorefter summen af de 3 Gausskurver giver den teoretisk bestemte absorptionsprofil. Arealet af hver enkelt Gausskurve er bestemt ud fra, at det skal være lig den andel af absorptionsstyrken, som bæres af den tilhørende tilstand. Bredden af Gausskurven har vi analogt med fremgangsmåden i [39] sat proportional med excitation energien  $\Gamma \hbar \omega_n$ , hvorefter værdien af  $\Gamma$  er bestemt således, at bredden af de eksperimentelle data for klyngestørrelserne 49 til 59 reproduceres bedst muligt. Dette giver en værdi af  $\Gamma$  på 0.18.

På figur 6.6 har vi sammenlignet de beregnede og de eksperimentelt bestemte absorptionsprofiler for ulige klyngestørrelser i intervallet  $N = 49$  til 59.



**Figur 6.6:** Sammenligning af eksperimentelt bestemt absorptionsprofil og tilsvarende beregnet vha. LRPA-metoden. Søjlerne angiver resultatet af LRPA-beregningen, idet der ud for hver excitationensenergi i LRPA-spektret er placeret en søjle, hvis højde repræsenterer den tilhørende relative andel af absorptionsstyrken. Konstruktionen af Gausskurverne for de tre førende modes er gennemgået i teksten.  $\Gamma = 0,18$ . Summen af Gausskurverne er angivet med den fuldt optrukne kurve.

Det ses ud fra figuren, at arealet af de beregnede absorptionsprofiler er i god overensstemmelse med de målte profiler. Denne overensstemmelse følger af, at styrken båret af de to førende tilstande i LRPA-spektret stemmer godt overens med styrken af de målte absorptionsprofiler udtrykt i procent af sumreglen. Dette er illustreret på figur 6.1, hvor styrken af de to førende tilstande for hver klyngestørrelse er plottet sammen med de eksperimentelt bestemte absorptionsstyrker.

Positionen af de beregnede og målte profiler passer meget godt sammen for  $N = 49$  til  $55$ , men de beregnede profiler er en anelse rødforskudt i forhold til de målte for  $N = 57$  og  $59$ .<sup>2</sup> Den gode overensstemmelse skyldes værdien af diffusiviteten  $\alpha$ , der dog ikke er bestemt med dette formål for øje, men ud fra andre hensyn. Tidligere beregninger på den simple jellium-model gav resonansenergier, der var blåforskudt i forhold til eksperimentelle data [12].

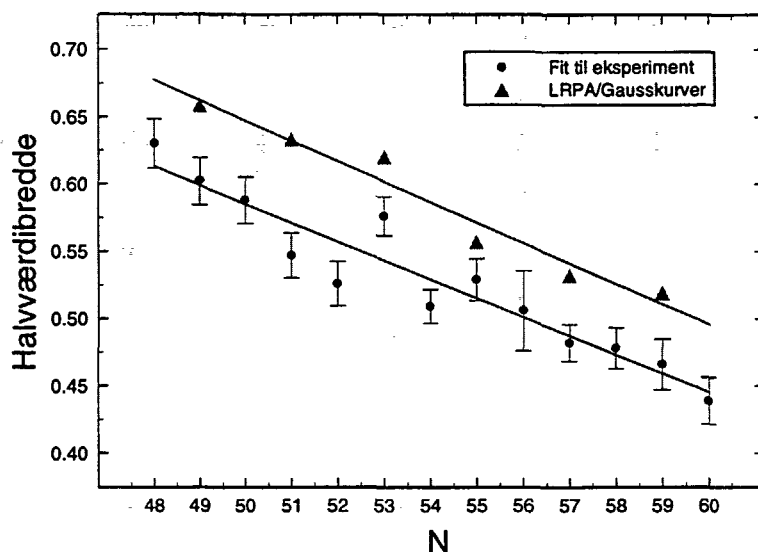
Adskillelsen mellem de to førende excitationsenergier i LRPA-spektret bliver mindre med voksende klyngestørrelse, hvilket stemmer godt overens med, at de målte profiler bliver smallere med størrelsen. Den sidstnævnte tendens kan illustreres yderligere ved at fitte profilerne med en enkelt Lorentzkurve, og undersøge udviklingen af halvværdibredden. Denne kan så sammenlignes med udviklingen af bredderne af Gausskurverne i figur 6.6. De to grafer er vist på figur 6.7, og det ses at de har samme hældning. Dette fortolkes således, at deformationerne aftager på samme måde med klyngestørrelsen i de to tilfælde.

Forekomsten af en højenergi hale i de målte profiler er ikke reproduceret af beregningen, idet de omtalte "volumen-modes" ligger for højt i energi.

Alt i alt må det siges, at ved kun at benytte én parameter,  $\Gamma$ , er der opnået en særdeles god overensstemmelse mellem beregning og eksperiment med undtagelse af de to målepunkter med højest energi. Dette skyldes til dels, at både de beregnede og målte absorptionsprofiler ikke udviser særlig meget struktur, således at det er to bløde kurver som sammenlignes. Alligevel er det vigtigt, at den tidligere uoverensstemmelse mellem fortolkningen af måledata vha. Lorentzfits og beregninger af grundtilstandsformerne bliver ophævet ved at benytte en mere avanceret model for absorption af dipolstråling.

---

<sup>2</sup>Ifølge T. Hirschmann kan der være et numerisk problem i beregningen af LRPA-spektret for disse to klyngestørrelser.



**Figur 6.7:** Halvværdibredden af en enkelt Lorentzkurve, fittet til datapunkterne for hver klynge størrelse, og bredden af LRPA-Gausskurverne. Der er en tydelig faldende tendens, og hældningen af de to kurver er den samme.

## 6.6 Konklusion

Den primære konklusion, som må drages af betragtningerne og sammenligningerne i de foregående afsnit, er at det ikke er muligt på en simpel måde at udvinde information om klyngeformer ved at måle det optiske respons, når klyngerne når over en vis størrelse. Den enkle fortolkning i kraft af en opsplittning af absorptionsresonansen bliver med andre ord yderst tvivlsom for klynger, der består af mere end godt 40 atomer. Dette skyldes at spektrene simpelthen bliver for strukturløse til at nogen entydig information kan uddrages.

En af grundene er at deformationerne bliver mindre for større klynger, hvilket bekræftes af at de eksperimentelle profiler er smallere end for de tidligere målinger, mens bredden af de fittede Lorentzkurver synes at være uændret, således at en eventuel opsplittning ikke kommer særlig klart til udtryk. Det kan tænkes at bredden af de to (eller tre) toppe, som formodes at udgøre den samlede profil, vil kunne reduceres ved at måle på kolde klynger, således at opsplittningen bliver synlig. Her opstår imidlertid det problem, at klyngerne skal have en vis temperatur i forvejen, for at lysabsorption skal føre til fordampning af atomer. Temperaturstigningen, som følger af lysabsorptionen, er omvendt proportional med  $N$  (ligning B.9), og det er derfor begrænset

hvor meget struktur der kan opnås i denne type forsøg for  $N > 40$ .

Et andet spørgsmål er, om der ville kunne observeres finstruktur i spektrene med en bedre opløsning (flere målepunkter). Også dette er temmelig usandsynligt. Målinger på sfæriske klynger med en farvelaser, der giver mulighed for langt flere målepunkter med en linjebredde på få nanometer, giver ikke mere struktur end de tilsvarende målinger i nærværende forsøg [36].

Den generelle mangel på struktur i formen af absorptionsprofilerne bekræftes tillige af beregningerne i LRPA. Her er det demonstreret, hvorledes prolate grundtilstandsformer leder til absorptionsspektre, der ingenlunde modsiges af de eksperimentelle resultater. Specielt indikerer beregningerne at et 2:1 forhold mellem de to toppe, som sfæroidale klyngers respons antages at bestå af, måske slet ikke er at forvente. Dette skyldes at en del af absorptionsstyrken overføres til "volumensvingninger" ved højere energier. Den deraf følgende reduktion af styrken i overfladeplasmonen synes at være størst for højenergitoppen, således at forholdet for prolate klynger bliver mindre end 2:1. For oblate klynger skulle man derimod, af samme årsag, forvente en endnu større forskel.

Den store overensstemmelse mellem de eksperimentelle profiler og LRPA-beregningerne styrker tilliden til at sidstnævnte virkelig giver et troværdigt billede af det optiske respons. På den anden side begrænses værdien af sammenfaldet i nogen grad af strukturløsheden af de to kurver, således at eksperimentet ikke kan siges at være en bekræftelse af de beregnede prolate grundtilstandsformer.

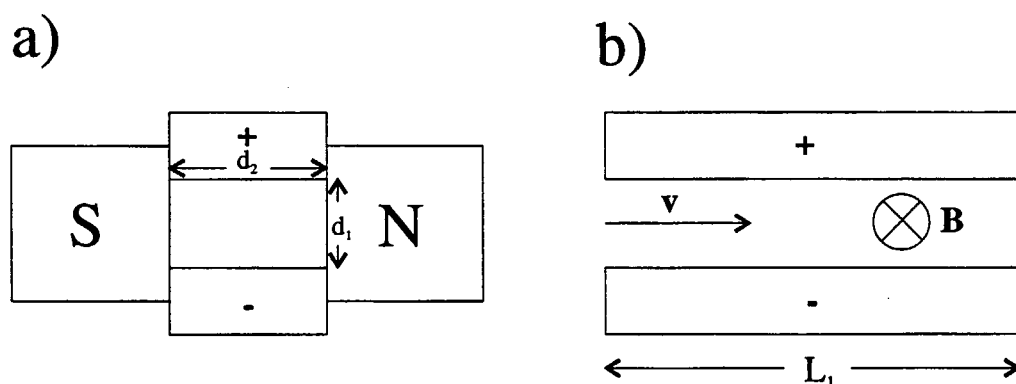
Sammenfattende konkluderes det altså at såvel målinger som LRPA-beregninger giver et godt billede af absorptionsprofilen, men at denne til gengæld ikke har en karakter, der tillader sikre slutninger om deformationen af klyngerne.





# Appendiks A

## Masseudvælgelse

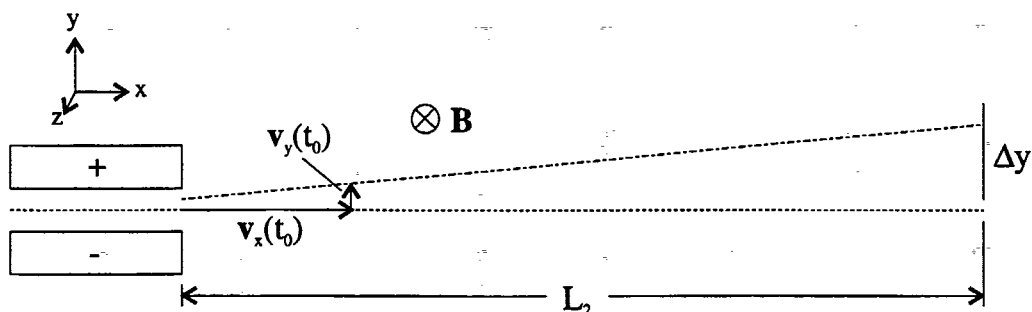


**Figur A.1:** a) Wienfilteret set fra indgangen.  $d_1 = 5.0$  mm: afstand mellem elektroderne.  $d_2 = 10.0$  mm: afstand mellem magneterne. b) Set fra siden (tegningen er ikke i mål).  $L_1 = 200.0$  mm: længde af filteret.  $B = 0.83$  T.

For at få et indtryk af filterets opløsningsevne vil vi præsentere en simpel beregning af afbøjningen i filteret.

Der ses bort fra randeffekter, og det forudsættes således, at  $\mathbf{E}$ - og  $\mathbf{B}$ -felterne er konstante inde i filteret med størrelserne  $E$  og  $B$ , og klyngen ikke påvirkes af felterne, når den befinder sig udenfor filteret. På figur A.1 har vi angivet dimensionerne af filteret. Hastigheden af klyngen inden den gennemløber filteret forudsættes givet ved  $\mathbf{v} = (v, 0, 0)$ , hvor

$$v = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m}} = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{Nm_{Na}}} \quad (\text{A.1})$$



**Figur A.2:**  $\Delta y$  betegner afbøjningen af en klynge i y-retningen ved spalten.  $L_2 = 975$  mm: afstand mellem enden af filteret og spalten.  $v_x(t)$  og  $v_y(t)$  betegner x- og y-komponenten af hastigheden af klyngen til tiden  $t$ .

$m = Nm_{Na}$  er massen af en klynge bestående af  $N$  atomer,  $m_{Na} = 23 \cdot 1.661 \cdot 10^{-27}$  kg,  $E_{kin} = 2$  keV.

Ud fra figur A.2 ses, at  $\Delta y$  er givet ved

$$\Delta y = \frac{v_y(t_0)}{v_x(t_0)} L_2 + y(t_0) \approx \frac{v_y(t_0)}{v} L_2 + y(t_0) \quad (\text{A.2})$$

$t_0$  angiver tidspunktet, hvor klyngen forlader filteret,  $t_0 = L_1/v$ . Det forudsættes, at ændringen af  $v_x(t)$  er meget lille i forhold til  $v$ , således at  $v_x(t_0)$  approksimativt kan sættes lig  $v$ .

$v_y(t_0)$  og  $y(t_0)$  kan beregnes ud fra Lorentzkraften:

$$F_y(t) = e(-E + v_x(t)B) \approx e(-E + vB) \Leftrightarrow \quad (\text{A.3})$$

$$ma_y(t) = e(-E + vB) \Rightarrow \quad (\text{A.4})$$

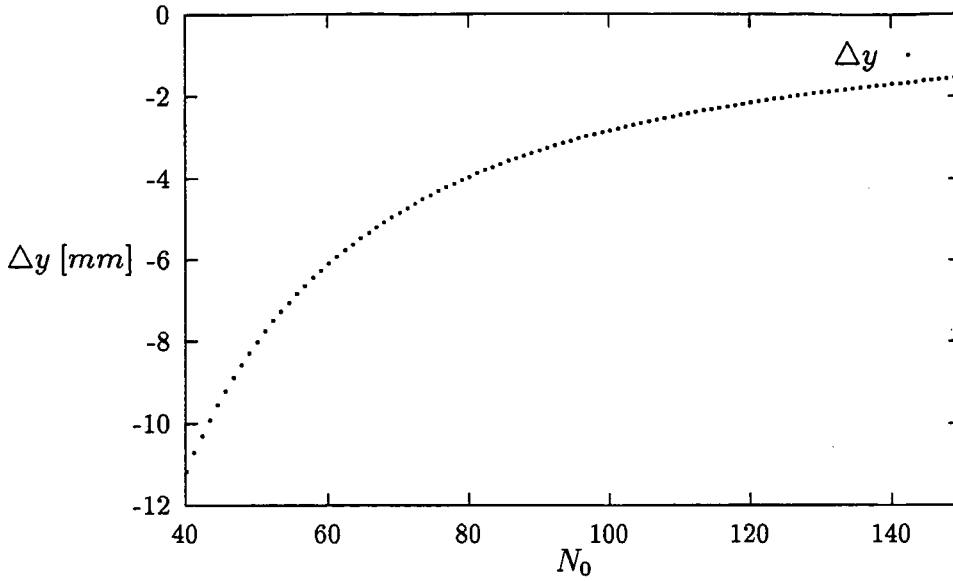
$$v_y(t) = \frac{e(-E + vB)}{m} t \quad \text{og} \quad y(t) = \frac{e(-E + vB)}{2m} t^2 \quad (\text{A.5})$$

Ved at sætte  $t = t_0$  og indsætte ovenstående udtryk i ligning A.2 fås:

$$\begin{aligned} \Delta y &= \frac{e(-E + vB)}{m} \frac{L_1 L_2}{v^2} + \frac{e(-E + vB)}{2m} \frac{L_1^2}{v^2} \\ &= e \left( -E + \sqrt{\frac{2E_{kin}}{Nm_{Na}}} B \right) \left( \frac{L_1 L_2}{2E_{kin}} + \frac{L_1^2}{4E_{kin}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

E-feltet indstilles som nævnt således, at kraften på en bestemt klyngestørrelse bliver nul. Lad  $v_0$  betegne hastigheden af denne klyngestørrelse, som består af  $N_0$  atomer. Der skal gælde at

$$E = v_0 B = \sqrt{\frac{2E_{kin}}{N_0 m_{Na}}} B \quad (\text{A.7})$$



**Figur A.3:** Afbøjningen af klyngestørrelse  $N_0 + 1$  som funktion af  $N_0$

Ved at indsætte dette i ligning A.6 får vi et udtryk for afbøjningen af en klynge bestående af  $N$  atomer, når filteret er indstillet til at lade klynger bestående af  $N_0$  atomer slippe igennem

$$\Delta y = eB \left( -\sqrt{\frac{2E_{kin}}{N_0 m_{Na}}} + \sqrt{\frac{2E_{kin}}{N m_{Na}}} \right) \left( \frac{L_1 L_2}{2E_{kin}} + \frac{L_1^2}{4E_{kin}} \right) \quad (A.8)$$

Det er klart, at den mindste afbøjning sker for klynger bestående af  $N_0 + 1$  og  $N_0 - 1$  atomer. På figur A.3 er ligning A.8 plottet med  $N = N_0 + 1$ , og værdierne for  $e$ ,  $B$ ,  $E_{kin}$ ,  $m_{Na}$ ,  $L_1$  og  $L_2$  indsat. Det ses, at afbøjningen aftager med voksende klyngestørrelse. Idet  $U_v = Ed_1$ , hvor  $U_v$  angiver spændingen på Wienfilteret, fås ud fra ligning A.7

$$U_v = d_1 B \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m_{Na}}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (A.9)$$

Det ses at  $U_v$  er omvendt proportional med kvadratroden af klyngestørrelsen  $N$ .



## Appendiks B

### Vurdering af fordampningstiden

Som beskrevet i kapitel 2, vil en klynge absorbere en foton ved, at der anslås en overfladeplasmon. Plasmonen dæmpes hurtigt, hvorved energien i plasmonen bliver til termisk energi. Dermed er fotonens energi blevet til indre energi i klyngen. Den øgede indre energi medfører, at klyngen fordamper et eller flere atomer. Dette tager en vis tid. Idet klyngen skal have fordampet mindst et atom, inden den når energifilteret, har det interesse at estimere fordampningstiden og sammenligne den med flyvetiden mellem lysabsorptionspunktet og indgangen til energifilteret. Dette vil vi gøre i det følgende.

#### B.0.1 Flyvetiden

$L_1 = 0.18$  m : afstanden mellem lysabsorptionspunktet og indgangen til energifiltret.  $E_{kin} = 2000$  eV : den kinetiske energi af klyngerne.  $m_{Na} = 3.8175 \cdot 10^{-26}$  kg : massen af et natriumatom.  $N$  : antallet af atomer i klyngen.

Ud fra ovenstående data bliver flyvetiden for en klynge bestående af  $N$  atomer

$$t_N = \frac{L_1}{v_N} = \frac{L_1}{\sqrt{\frac{2E_{kin}}{Nm_{Na}}}} = 1.4\sqrt{N} \mu s \quad (B.1)$$

#### B.0.2 Fordampningstiden

At vurdere fordampningstiden kræver en del mere arbejde. Vi forudsætter i det følgende, at der kun sker fordampning af monomerer, hvilket ifølge litteraturen er en god antagelse for klyngestørrelser over  $n = 40$  [13]. Lad  $n_N(N, t)$

betegne antallet af klynger bestående af  $N$  atomer til tiden  $t$ . Hver klynge har en vis sandsynlighed for at fordampe et atom, som afhænger af klyngens temperatur og størrelse, hvilket udtrykkes gennem henfaldskonstanten  $\frac{1}{\tau_N} = k_N = k(N, T(N))$ . Ændringen i antallet af klynger af en given størrelse kan dermed udtrykkes som

$$\frac{dn_N(t)}{dt} = -k_N n_N(t) \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -k_i n_i(t) + k_{i+1} n_{i+1}(t) \quad (\text{B.3})$$

$$\vdots$$

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = k_2 n_2(t) \quad (\text{B.4})$$

Hvor  $i = 2, \dots, N-1$ .

Begyndelsesbetingelsen er  $n_N(0) = N_0$  og  $n_i(0) = 0$  for  $i = 1, 2, \dots, N-1$ , dvs. der til tiden  $t = 0$  kun eksisterer klynger med  $N$  atomer. Dette system af  $N$  lineære, førsteordens differentiaalligninger kan løses analytisk (se f.eks. [1]). Løsningen bliver

$$n_N(t) = N_0 e^{-k_N t} \quad (\text{B.5})$$

$$n_{N-1}(t) = N_0 k_N \left\{ \frac{e^{-k_N t}}{k_{N-1} - k_N} + \frac{e^{-k_{N-1} t}}{k_N - k_{N-1}} \right\} \quad (\text{B.6})$$

$$n_{N-2}(t) = N_0 k_N k_{N-1} \left\{ \frac{e^{-k_N t}}{(k_{N-1} - k_N)(k_{N-2} - k_N)} + \frac{e^{-k_{N-1} t}}{(k_N - k_{N-1})(k_{N-2} - k_{N-1})} + \frac{e^{-k_{N-2} t}}{(k_N - k_{N-2})(k_{N-1} - k_{N-2})} \right\}$$

$\vdots$

$$n_i(t) = N_0 k_N k_{N-1} \dots k_{i+1} \left\{ \frac{e^{-k_N t}}{(k_{N-1} - k_N)(k_{N-2} - k_N) \dots (k_i - k_N)} + \dots + \frac{e^{-k_i t}}{(k_N - k_i)(k_{N-1} - k_i) \dots (k_{i+1} - k_i)} \right\} \quad (\text{B.7})$$

Fordampning regnes for en termisk aktiveret proces, der kan analyseres med metoder stammende fra den statistiske mekanik. Alt efter hvor avanceret denne analyse gøres, fås forskellige udtryk for henfaldskonstanten  $k_i$ . Vi benytter et udtryk stammende fra [7]

$$k_N = \frac{1}{\tau_N} = \omega_d N^{2/3} e^{-D(N)/T(N)} \quad (\text{B.8})$$

$\omega_d$  er en typisk vibrationel frekvens,  $N^{2/3}$  udtrykker henfaldskonstantens afhængighed af klyngens overflade,  $T(N)$  er temperaturen, defineret som den indre energi per frihedsgrad,  $D(N)$  er bindingsenergien for fordampning af et atom fra en klynge med  $N$  atomer. Ifølge [13] er  $D(N) \approx 0.9 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$  for  $N = 29 - 37$ . Vi sætter  $D(N) = D = 0.9 \text{ eV}$ .

Hvis klyngen har absorberet en foton er  $T(N)$  givet ved

$$T(N) = T_0^N + \frac{E_f}{3N - 6} \quad (\text{B.9})$$

$T_0^N$  er temperaturen af en klynge med  $N$  atomer, før den absorberer en foton. I klyngebeamet har klynger med samme masse ikke nødvendigvis samme temperatur, så  $T_0^N$  skal fortolkes som middeltemperaturen af klyngerne.  $E_f$  er energien af fotonen i eV. Det ses, at jo større klyngen er jo mindre hæves temperaturen, når klyngen absorberer en foton. Derfor vil den lysinducerede fordampning af atomer ske langsommere for store klynger end for små.

For hvert atom der fordampes reduceres den indre energi af klyngen med bindingsenergien  $D$  og den kinetiske energi som klyngen og det fordampede atom opnår som følge af fordampningen. Vi ser bort fra den kinetiske energi i det følgende. Dermed reduceres temperaturen af klyngen med

$$T(N - 1) \approx T(N) - \frac{D}{3N - 6} \quad (\text{B.10})$$

⋮

$$T(i) \approx T(i + 1) - \frac{D}{3(i + 1) - 6} \quad (\text{B.11})$$

For at estimere den tid der går, fra klyngen absorberer en foton til den fordamper det første atom, må vi først beregne  $T_0^N$ . Dette gøres ved at måle hvor stor en brøkdel af klyngerne med massen  $Nm_{Na}$ , som fordamper mellem accelerations-røret og energifilteret, når klyngerne *ikke* belyses. For klyngestørrelse 48-60 fordamper i gennemsnit 10 % af klyngerne. Idet afstanden mellem accelerations-røret og energifilteret er  $L_2 \approx 2.0 \text{ m}$ , er flyvetiden  $t_0 = 15.4\sqrt{N} \mu\text{s}$ . Ved at kombinere ligning B.5 og B.8 fås

$$T_0^N = \frac{-D}{\ln \left( \frac{\ln 0.9}{-t_0 \omega_d N^{2/3}} \right)} \quad (\text{B.12})$$

Hvis vi har et ensemble af klynger af størrelsen  $N$  med middeltemperaturen  $T_0^N$ , der alle absorberer en foton med energien  $E_f$  kan vi nu beregne forholdene mellem de klynger som har fordampet henholdsvis 0, 1, 2 eller 3

	N = 58		N = 59		N = 60	
	Målt	Model	Målt	Model	Målt	Model
2.47 eV						
$\eta_1$	0.48	0.56	0.59	0.58	0.64	0.60
$\eta_2$	0.35	0.43	0.38	0.41	0.31	0.39
$\eta_3$	0.17	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01
2.54 eV						
$\eta_1$	0.44	0.49	0.56	0.52	0.49	0.54
$\eta_2$	0.44	0.49	0.39	0.46	0.41	0.44
$\eta_3$	0.12	0.02	0.05	0.02	0.09	0.02
2.64 eV						
$\eta_1$	0.41	0.40	0.50	0.43	0.40	0.45
$\eta_2$	0.44	0.56	0.43	0.54	0.48	0.52
$\eta_3$	0.16	0.04	0.07	0.03	0.12	0.03

**Tabel B.1:** Sammenligning af målte og beregnede forhold mellem klynger, der har fordampet henholdsvis 1, 2 eller 3 atomer i løbet af flyvetiden  $t_N$ .  $\eta_i = \frac{n_{N-i}}{n_{N-1} + n_{N-2} + n_{N-3}}$  og  $i = 1, 2, 3$ , hvor  $n_{N-i}$  er antallet af klynger som har fordampet  $i$  atomer.

atomer<sup>1</sup> i løbet af flyvetiden  $t_N$  mellem belysningspunktet og energifilteret. Dette gøres vha. de 4 første ligninger i ligningssystemet givet ved ligning B.5 til B.7, hvor  $t$  sættes lig  $t_N$ , og henfaldskonstanterne  $k_i$  er givet ved ligning B.8 med temperaturer  $T(i)$  givet ved ligning B.11, og  $T_0^N$  bestemt ved ligning B.12. Vi har fastlagt alle parametre på nær  $\omega_d$ , der benyttes som en fitteparameter. I spektrene er første, anden og tredje datter adskilt, derfor har vi for en bestemt klyngestørrelse og en bestemt fotonenergi målt forholdene mellem klynger som har fordampet henholdsvis 1, 2 og 3 atomer. Disse forhold kan vha. ovennævnte fremgangsmåde også beregnes ud fra modellen<sup>2</sup>, hvor  $\omega_d$  indstilles manuelt, så der bliver størst mulig overensstemmelse med måleresultaterne. Vi har sammenlignet målte og beregnede forhold for klyngestørrelserne 58, 59 og 60 og 3 fotonenergier, der ligger lige omkring absorptionsresonansen, idet usikkerheden på de målte forhold er mindst for disse energier. I tabel B.1 ses slutresultatet, opnået med  $\omega_d = 5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Ud fra tabellen ses, at man ved at indstille  $\omega_d$  kan opnå en rimelig god overensstemmelse mellem de målte og beregnede værdier. Især forskellen mellem  $\eta_1$  og  $\eta_2$  bliver reproduceret rimeligt af modellen. De beregnede værdier af

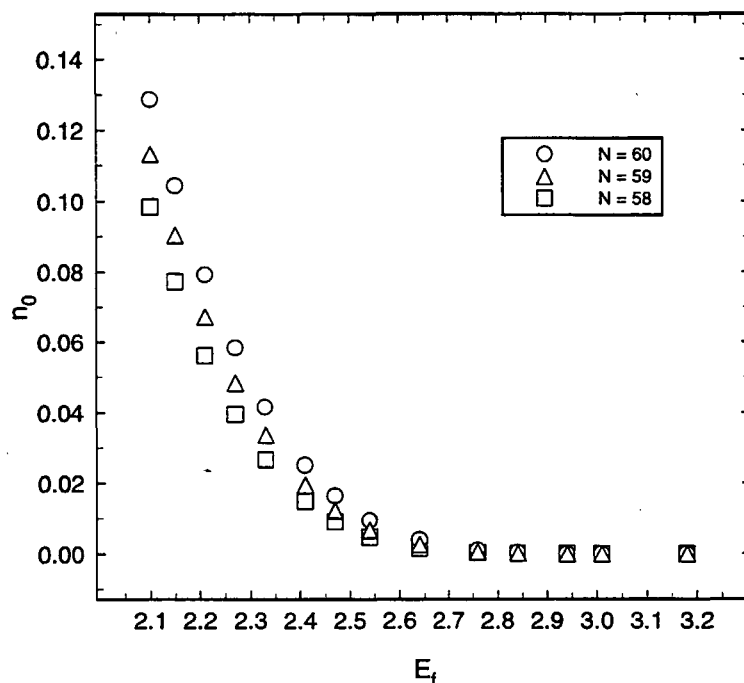
<sup>1</sup> Andelen af klynger som fordamper 4 eller flere atomer er forsvindende.

<sup>2</sup> Dette gøres ved at normalisere de beregnede forhold mellem klynger, der har fordampet 1, 2 eller 3 atomer til 100 %.



$\eta_3$  ligger generelt for lavt i forhold til de målte.

Vi kan nu benytte modellen med den ovenfor fundne værdi af  $\omega_d$  til at beregne andelen af klynger som ikke når at fordampe atomer inden energifilteret  $\frac{n_N(t_N)}{N_0}$ . På figur B.1 er  $\eta_0 = \frac{n_N(t_N)}{N_0}$  for  $N = 58, 59$  og  $60$  afbildet som funktion af fotonenergien. Det ses, at jo højere klynge størrelse  $N$  jo flere klynger vil



**Figur B.1:**  $\eta_0 = \frac{n_N(t_N)}{N_0}$  andelen af klynger som ikke når at fordampe atomer inden energifilteret, beregnet ud fra modellen.

ikke have fordampet et atom inden energifilteret. For den mindste fotonenergi 2.1 eV er andelen af ikke fordampede klynger 13 % for  $N = 60$ , men andelen aftager stærkt med voksende fotonenergi, således er den mindre end 2 % for fotonenergier over 2.45 eV.

Det er svært ud fra denne simple model at sige noget endeligt om betydningen af, at nogle klynger ikke når at fordampe atomer, selvom de har absorberet en foton. Modellen forudsiger, at effekten er ubetydelig for de fotonenergier, som har betydning for absorptionsprofilen, men nogle af vores måleresultater antyder, at effekten spiller en rolle (se afsnit 6.2).

---

# Appendiks C

## Energifilter

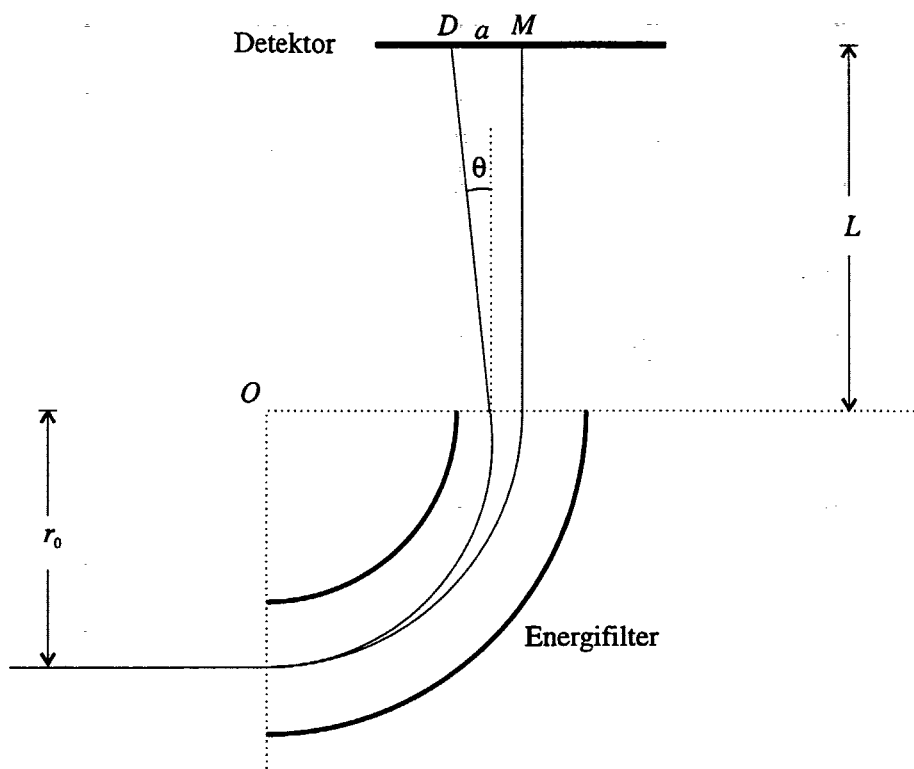
Princippet i energifilteret er, at klynger med forskellig energi afbøjes forskelligt i et krumt elektrisk felt, hvorved moder og døtre adskilles i separate beams, der siden detekteres på en positionsfølsom tæller. Da alle ioniserede klynger afbøjes omtrent  $90^\circ$ , frasorteres ved samme lejlighed det neutrale beam. I dette appendiks behandles selve energifilteret og problemerne med at opnå en tilstrækkelig adskillelse, mens tællerens virkemåde og dataopsamlingen gennemgås i appendiks D.

### C.1 Energifilteret

Der benyttes en kvartcylindrisk pladekondensator, hvor de to aluminiums-plader har en krumningsradius på henholdsvis 6 cm og 10 cm. De har begge bredden 10 cm.

I et ideelt energifilter vil en indkommende ladet partikel kun mærke et elektrisk felt inde i selve filteret. Feltet kan da reguleres således, at moderbeamet foretager en perfekt cirkulær bevægelse gennem  $90^\circ$ . Døtre, som har lavere energi, vil dermed afbøjes kraftigere. Denne situation er skitseret i figur C.1.

Da afstanden mellem pladerne i dette tilfælde er temmelig stor, vil ideel adfærd ikke kunne forventes, idet randfeltet får afgørende betydning. Det kan imidlertid være instruktivt at se bort herfra, for at opstille en principiel model af filterets virkemåde. Udover at fremme den fysiske forståelse vil den også kunne give et estimat af størrelsesordenen af den adskillelse, der opnås mellem moder og døtre. Modellen tager udgangspunkt i nogle beregninger på et cylindrisk energifilter hos Green [24].



**Figur C.1:** Overdrevet skitse af energiadskillelsen. Moderbeamet bevæger sig gennem et cirkelafsnit med radius  $r_0$  omkring  $O$ . Adskillelsen af moder og datter ved detektoren,  $a$ , er således givet ved summen af adskillelsen ved filterudgangen og bidraget fra den ekstra flyvelængde:  $L \tan \theta$ .

Skal den elektriske kraft virke som centripetalkraft på en moderklynge, må følgende gælde:

$$eE_0 = m \frac{v_0^2}{r_0} \quad (\text{C.1})$$

hvor  $e$  er den positive elementarladning,  $E_0$  er størrelsen af det elektriske felt,  $m$  er klyngens masse,  $v_0$  hastighedens størrelse og  $r_0$  centralbanens krumningsradius. Heraf findes  $\mathbf{E}$ -feltets størrelse som funktion af den kinetiske energi:

$$E_0 = \frac{2E_{kin}}{e r_0} \quad (\text{C.2})$$

eller, idet energien er givet ved 2 keV og  $r_0 = 8$  cm:

$$E_0 = 500 \text{ V/cm} \quad (\text{C.3})$$

For at vurdere hvilken bane en datter vil følge, må  $E(r)$  bestemmes. Først findes det elektrostatiske potential ved at betragte to uendelig lange, koncentriske cylindre med radier  $R_1$  og  $R_2$  og elektrostatiske potentialer  $V_1$  og  $V_2$ .

Den fuldstændige cylindersymmetri gør at Laplaceoperatoren i cylindriske koordinater reduceres til:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (\text{C.4})$$

Løses nu Laplanceligningen,  $\nabla^2 V = 0$ , med indsættelse af de to givne potentialer som randbetingelser, findes potentialet mellem kondensatorpladerne som funktion af radius:

$$V = \frac{V_2 - V_1}{\ln \frac{R_2}{R_1}} \ln \frac{r}{R_1} + V_1, \quad R_1 \leq r \leq R_2 \quad (\text{C.5})$$

Det går således logaritmisk i  $r$ , og  $E$ -feltet vil kunne udtrykkes ved:

$$E(r) = E_0 \frac{r_0}{r} \quad (\text{C.6})$$

For at vurdere adskillelsen vil vi nu betragte en datterklynge med massen  $m^* = m + \Delta m$  ( $\Delta m$  er negativ), som kommer ind i filteret med hastigheden  $v$ . Hastigheden i en krum bevægelse kan i almindelighed udtrykkes som summen af et radielt og et transversalt bidrag (se figur C.2):

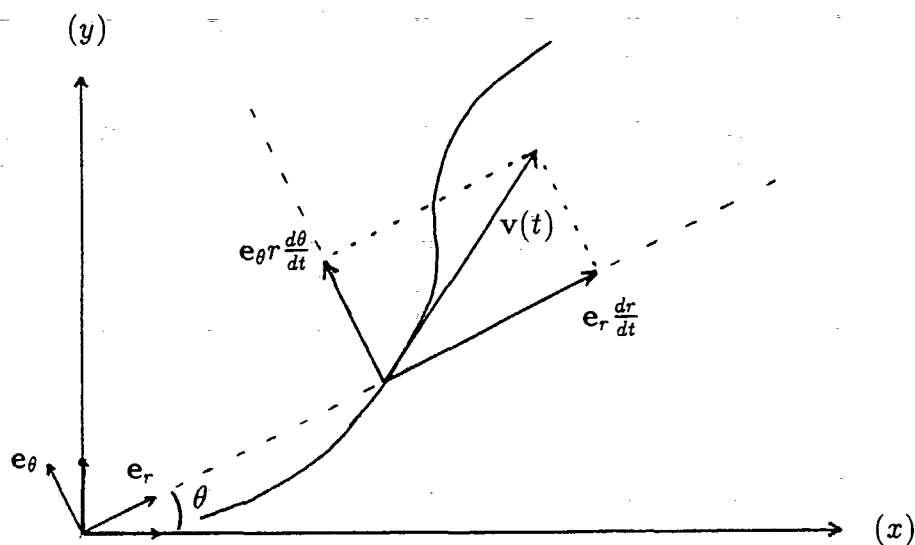
$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{e}_r \frac{dr}{dt} + \mathbf{e}_\theta r \frac{d\theta}{dt} \quad (\text{C.7})$$

Da kraften er radiel, vil kun det radielle bidrag til accelerationen være forskelligt fra 0. Dette findes ved differentiation:

$$\mathbf{a}_r(t) = \mathbf{e}_r(\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) = \mathbf{e}_r\left(\ddot{r} - \frac{v_\theta^2}{r}\right) \quad (\text{C.8})$$

idet

$$\frac{d\mathbf{e}_r}{dt} = \mathbf{e}_\theta \frac{d\theta}{dt} \quad \text{og} \quad \frac{d\mathbf{e}_\theta}{dt} = -\mathbf{e}_r \frac{d\theta}{dt} \quad (\text{C.9})$$



**Figur C.2:** Hastigheden i en vilkårlig bevægelse opløst på en radiel og en transversal komponent.

Fra Newtons anden lov findes derfor:

$$m^* \ddot{r} = \frac{m^* v_\theta^2}{r} - e E_0 \frac{r_0}{r} \quad (\text{C.10})$$

At kraften er radiel medfører endvidere at baneimpulsmomentet omkring z-aksen er bevaret:

$$m^* r v_\theta = m^* r_0 v_0 \Leftrightarrow v_\theta = \frac{r_0}{r} v_0 \quad (\text{C.11})$$

Substitution med dette i C.10 og brug af C.1 fører til følgende udtryk:

$$\ddot{r} = \frac{v_0^2 (r_0^2 - r^2 / (1 + \frac{\Delta m}{m}))}{r^3} \quad (\text{C.12})$$

Vi lader nu  $r = r_0 + x$ , og finder

$$r^n = (r_0 + x)^n = r_0^n \left\{ 1 + n \frac{x}{r_0} + \frac{n(n-1)}{2} \left( \frac{x}{r_0} \right)^2 + \dots \right\} \quad (\text{C.13})$$

Rækkeudvikling til første orden i  $\frac{x}{r_0}$  og  $\frac{\Delta m}{m}$  giver herefter

$$\ddot{x} = -2\omega_0^2 x + \frac{\Delta m}{m} \omega_0 v_0, \quad \omega_0 = \frac{v_0}{r_0} \quad (\text{C.14})$$

Løsningen til denne differentialligning med begyndelsesbetingelserne  $x(0) = 0$  og  $\dot{x}(0) = 0$  er

$$x = \frac{1}{2} r_0 \frac{\Delta m}{m} (1 - \cos \sqrt{2} \omega_0 t) \quad (\text{C.15})$$

Den tid klynger er om at nå filterets udgang er med god approksimation givet ved  $t = \frac{\pi r_0}{2v_0} = \frac{\pi}{2\omega_0}$ . Da endvidere  $\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta N}{N}$  - hvor  $N$  er antallet af atomer i moderklyngen, og  $\Delta N$  (negativ) antallet af fordampede atomer - vil adskillelsen ved filterudgangen være givet ved

$$x_{\text{udgang}} = \frac{1}{2} r_0 \frac{\Delta N}{N} (1 - \cos \frac{\pi}{\sqrt{2}}) \quad (\text{C.16})$$

Efter udgangen er anbragt et ekstra 25 cm flyverør med henblik på at kunne adskille døtre fra moder op til klyngestørrelser på over 100. Det antages i den idealiserede model, at klyngen her foretager en lineær flugt i feltfrit område.

Den vinkel,  $\alpha$ , hastigheden danner med lodret ved udgangen er givet ved

$$\tan \alpha = \frac{\dot{x}}{v_\theta} \approx \frac{\dot{x}}{v_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\Delta N}{N} \sin \frac{\pi}{\sqrt{2}} \quad (\text{C.17})$$

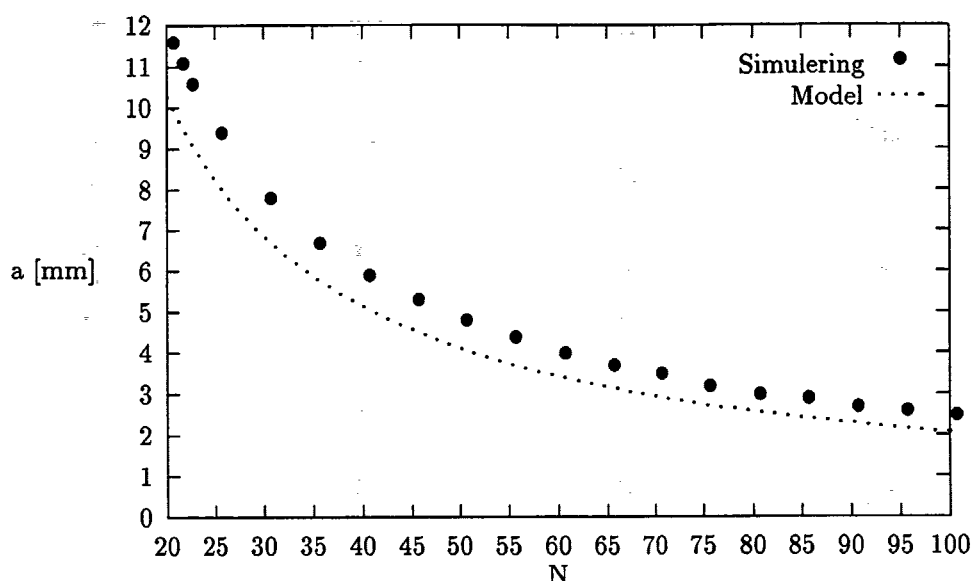
og den samlede adskillelse ved tælleren er således

$$a = \left( \frac{1}{2} r_0 (1 - \cos \frac{\pi}{\sqrt{2}}) + \frac{1}{\sqrt{2}} L \sin \frac{\pi}{\sqrt{2}} \right) \left| \frac{\Delta N}{N} \right| \quad (\text{C.18})$$

eller med  $r_0 = 80$  mm og  $L = 250$  mm:

$$a \approx 205 \text{ mm} \cdot \left| \frac{\Delta N}{N} \right| \quad (\text{C.19})$$

På figur C.3 er afbildet den adskillelse modellen forudsiger, samt et antal punkter på grundlag af simuleringer i SIMION [17]. Der er kvalitativt god overensstemmelse, mens adskillelsen i simuleringerne er lidt større. Dette forhold må tilskrives randfeltets indvirkning, idet klyngerne mærker feltet længe inden filteret nås, hvorved afbøjningen forøges (jfr. figur C.7). Af samme årsag kan spændingen på de to plader i filteret ikke indstilles på de af modellen forudsatte værdier ( $V_1 = -1151$  V,  $V_2 = 892$  V), der følger



**Figur C.3:** Afbøjningen af den første datter, relativt til moderbeamet, afbildet som funktion af moderklyngens størrelse - dels ud fra den opstillede model, dels ud fra simuleringer.

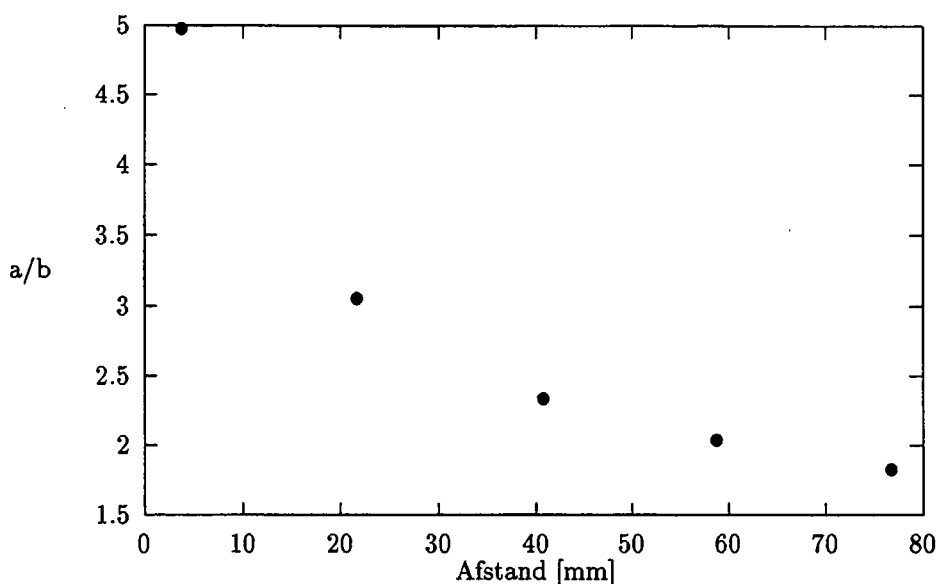
af ligningerne C.3, C.5 og C.6. I simuleringen udsættes klyngerne således for et mindre  $E$ -felt end i modellen (omtrent 485 V/cm for moderbeamets vedkommende). Den relativt gode kvantitative overensstemmelse skyldes derfor at der i simuleringerne er kompenseret for randfeltets indvirkning ved en reduktion af den elektriske feltstyrke.

## C.2 Udsmøring af beamet

Model og simuleringer viser at der opnås en tilstrækkelig god adskillelse af tynde beams ved indførelse af den ekstra flyvelængde på 25 cm. Der er imidlertid ikke taget højde for den effekt at beamene, der har en endelig bredde, udsføres over tid. Denne effekt viser sig at være kraftigere end adskillelsen, og har således alvorlige konsekvenser for forholdet mellem beamcentrenes indbyrdes afstand og bredden af de enkelte beams. Dette forhold, som funktion af tællerens afstand fra energifilteret, er vurderet ud fra simuleringer og vist i figur C.4. Det ses heraf at udsueringen fuldstændig underminerer den øgede adskillelse, der opnås med et længere flyverør.

I den eksperimentelle virkelighed forårsages udsueringen af mindst to forskellige effekter. Der vil være en temperaturbestemt beamdivergens, og der-





**Figur C.4:** Forholdet mellem adskillelse,  $a$ , og beambredde,  $b$ , afbildet som funktion af tællerens afstand fra energifilteret. Data er fundet ved en SIMION-simulering af et 1 mm bredt beam af  $\text{Na}_{50}^{+}$  med 1. datter.

udover har energifilteret en fokuserende virkning, der fører til udsmøring. Det er udelukkende den sidste effekt, der opfanges i figur C.4, og den skal her omtales lidt nærmere.

Et cylindrisk E-felt kan opfattes analogt til et optisk prisme-linse-system. I det symmetriske tilfælde, hvor kildepunktet ligger i afstanden  $d$  udenfor den elektrostatiske linse, og billedet ligger i samme afstand på den modsatte side, kan det vises at denne afstand er givet ved [24, s. 96]:

$$d = \frac{r_0}{\sqrt{2}} \cot \frac{\theta}{\sqrt{2}} \quad (\text{C.20})$$

hvor  $\theta$  er det antal grader linsen strækker sig over, og  $r_0$  er centralbanens krumningsradius.

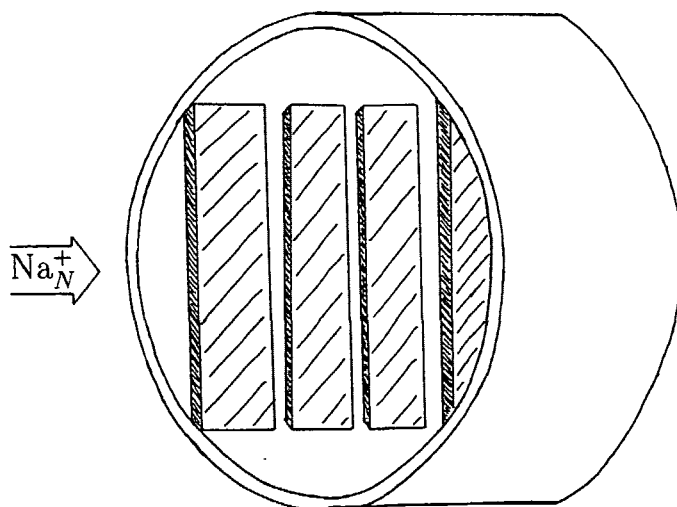
For energifilterets vedkommende, hvor  $\theta = 90^\circ$  og  $r_0 = 8$  cm, findes således:  $d = 2,8$  cm. For et parallelt indkommende beam må fokuspunktet altså forventes at ligge omkring udgangen af filteret, hvilket vil give anledning til større udsmøring for længere flyvelængder. Dette bekræftes af simuleringer.

### C.3 Einzel-linsen

Af figur C.4 og ligning C.20 ses at yderligere manipulation af beamet er nødvendig for at opnå en bedre opløsning. Dette er søgt gjort ved indsættelse af en Einzel-linse efter filteret. Såfremt den kan bringes til at fokusere de enkelte beams uden at forstyrre deres adskillelse, vil effekten fra det ekstra flyverør kunne udnyttes.

Einzel-linsen består af tre par af parallelle aluminiumsplader anbragt efter hinanden, således at beamet passerer gennem dem efter tur (se figur C.5). Pladerne står vinkelret på den retning hvori beamet afbøjes. De to yderste par er på jord, mens der kan lægges spænding på midterpladerne.

Princippet i linsens virkemåde er skitseret i figur C.6. Når der lægges spænding på de to midterste plader (normalt samme spænding på begge) og de yderste par er på jord, vil ækvipotentiafladerne ligge som angivet på figuren. De indtegnede kræfter gælder for partikler, hvis ladning har samme fortegn som den påtrykte spænding. Da partiklen først decelereres og siden reaccelereres, vil den påvirkes i længst tid af de fokuserende kræfter midt i linsen, hvorved en netto fokuserende virkning opnås. Bemærk at en linse hvor spændingen har modsat fortegn af partiklernes ladning, ligeledes vil virke fokuserende.



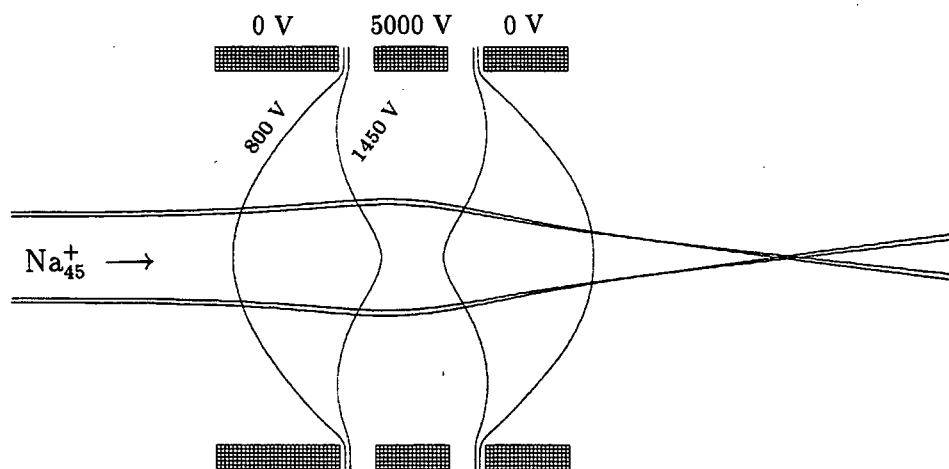
**Figur C.5:** Einzel-linsen. Aluminiumspladerne fastholdes i en cylinder af truvidur (letforarbejdeligt plastmateriale med høj elektrisk modstand), som kan fastspændes i flyverøret. Alle pladerne har bredden 9,3 cm. Længderne er: 3,0 cm, 1,8 cm og 2,1 cm. Pladeparrene er adskilt af 0,9 cm, mens afstanden mellem de to plader i et par er 8,2 cm.

Linsen er designet ved hjælp af simuleringer. Det er ikke trivielt at forstå hvorledes en fokuserende effekt for de enkelte beams kan opnås, samtidig med at deres adskillelse opretholdes. Det viser sig imidlertid at dette lader sig gøre ved at konstruere linsen således at den vender rundt på de indkommende beams. Den optimale konfiguration er vist i figur C.7.

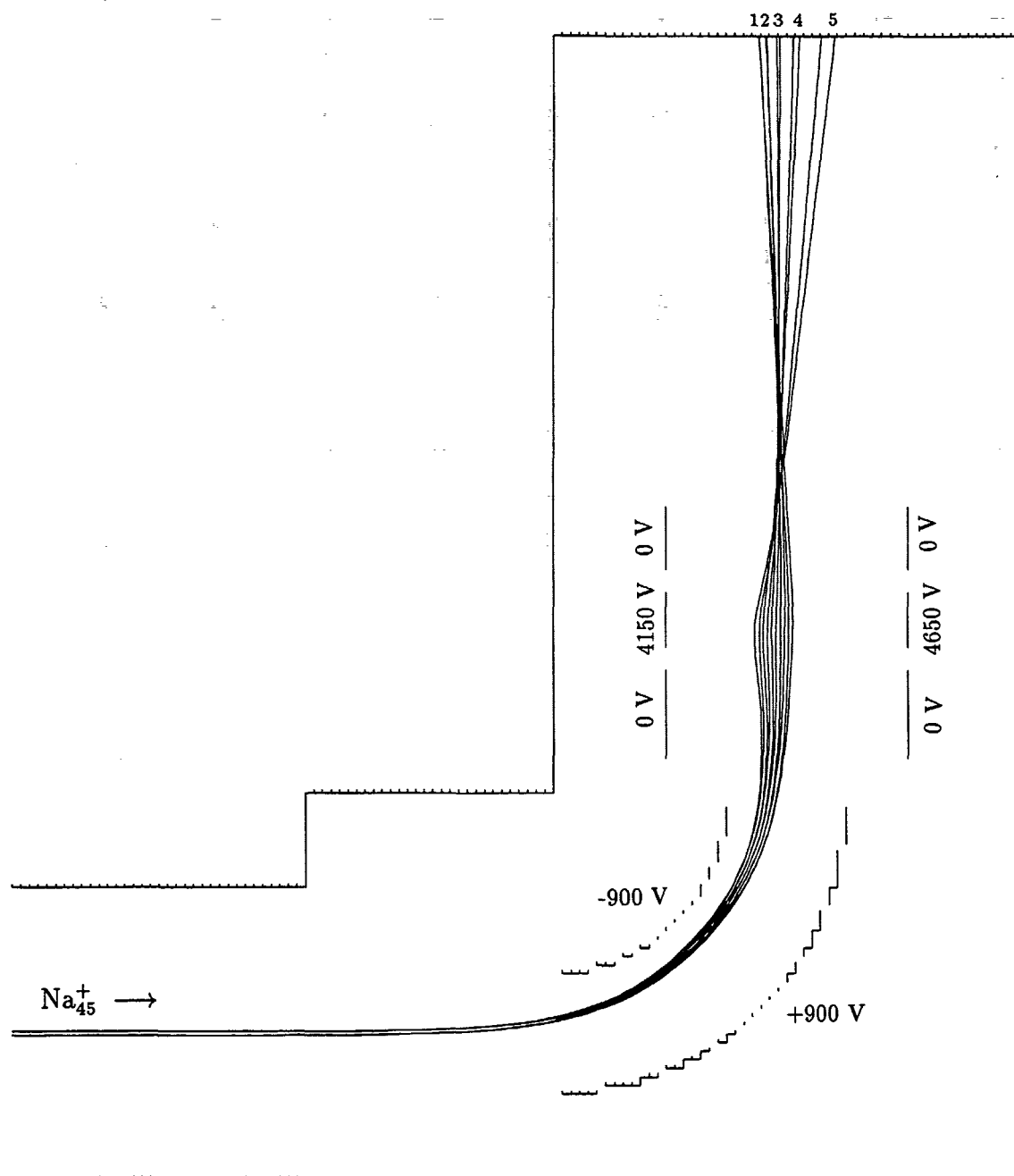
Det er ikke muligt at opnå god fokusering af samtlige beams, men da moderen altid er langt større end de øvrige, er det denne der bør optimeres efter. Bredden af moderbeamet på figur C.7 er 0,08 mm, mens bredden af første datter er 0,28 mm. Afstanden mellem beamcentrene er 2,7 mm.

En konsekvens af problemets iboende asymmetri er, at der må køres med forskellig spænding på linsens to elektroder. En vis intuitiv forståelse af hvad linsen egentlig gør, kan fås ved at betragte de fem beambaner i forstørrelse. Disse er vist på figur C.8 sammen med et antal ækvipotentialekurver. Det ses hvorledes beamene passerer gennem et saddelpunkt, der tillader god fokusering og lille afbøjning af de beams, der går centralt igennem. De, der ligger længere ude til venstre, kastes derimod til højre, og fokuseres langt tidligere, med øget udsmering til følge.

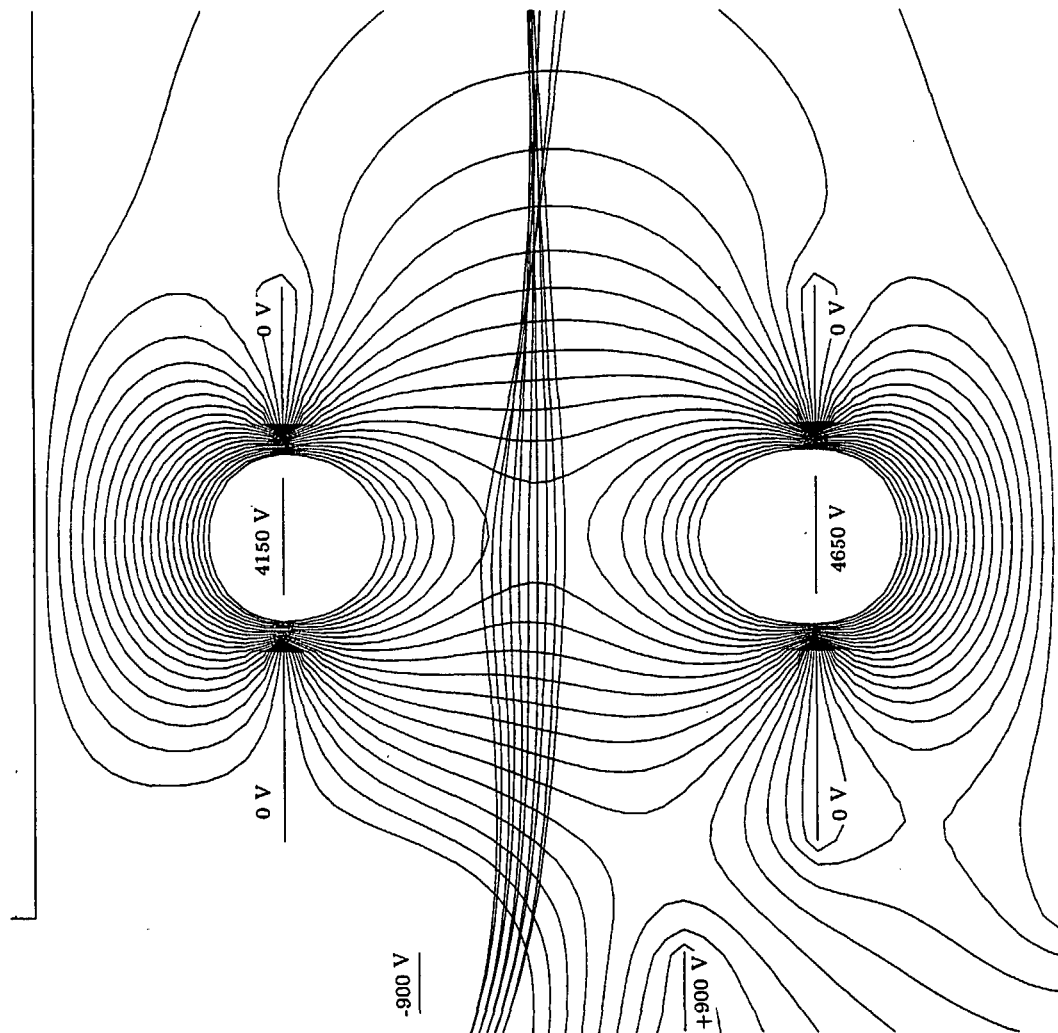
Det har således været muligt at finde en pragmatisk løsning på problemet med adskillelse af tungere klynger end i tidligere eksperimenter, ved indførelse af en Einzel-linse med asymmetrisk spænding.



Figur C.6: Princippet i en Einzel-linse.



**Figur C.7:** SIMION-plot af  $\text{Na}_{45}^{+}$  og de fire første døtre på deres vej gennem energifilter og Einzel-linse. De to indkommende, parallelle baner definerer et beam af 1,2 mm bredde (alle beams er her sammenfaldende). De forskellige beams adskilles så i filteret, hvorefter Einzel-linsen vender rundt på dem. Ved tælleren (dvs i toppen af billedet) ses udsmyring og adskillelse (moderen og første datter ses fra venstre som enkeltstreger).



**Figur C.8:**  $\text{Na}_{45}^{+}$  med fire døtre i Einzel-linsen. Beamene kommer ud af energifilteret i bunden af billedet. De to baner yderst til højre definerer moderbeamet. Endvidere er indtegnet ækvipentialkurver for hver 100 volt fra 100-2000 V.



# Appendiks D

## Detektor og dataopsamling

I appendiks C er det beskrevet hvordan klyngestørrelser med forskellig energi kan adskilles. Denne adskillelse bestemmes ved hjælp af en positionsfølsom detektor placeret efter energifilter og Einzel-linse. Når detektoren rammes af en klynge, udsender den et elektrisk signal, som efterfølgende deles i en startpuls og en stoppuls. Tidsforskellen mellem de to pulser afhænger af, hvor klyngen har ramt. Dette dobbeltsignal omsættes følgende til en tælling i en af 1024 kanaler, der opsamles i computeren.

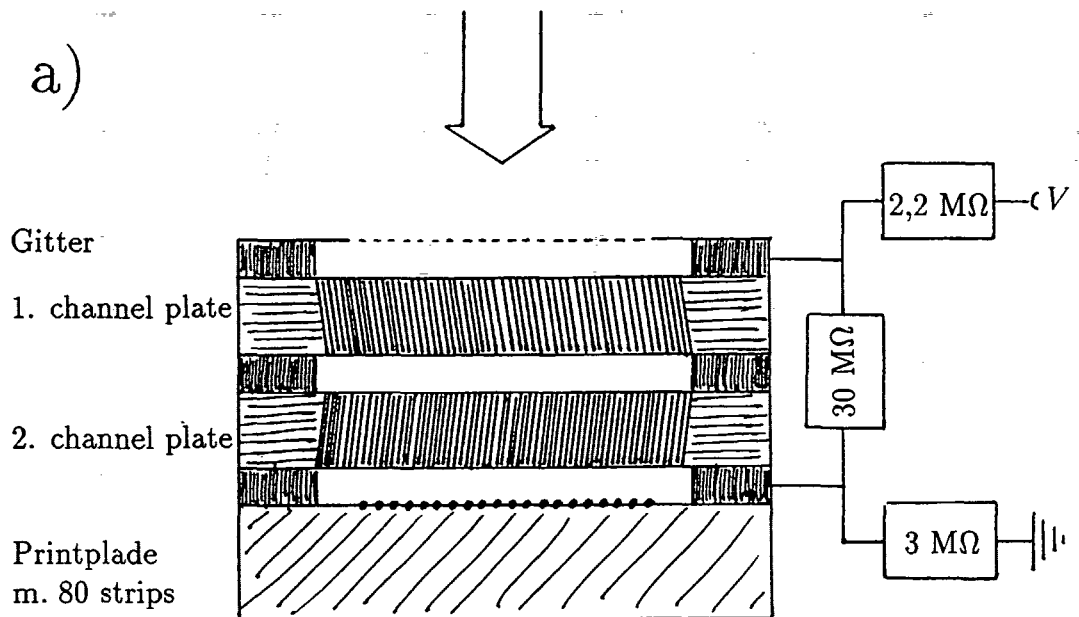
I det følgende gives en kort beskrivelse af den anvendte detektor. Da det viste sig nødvendigt at indføre et antal ændringer i sammensætningen af den gamle detektor, skal nogle af de overvejelser, der lå til grund for modifikationen, efterfølgende omtales.

### D.1 Detektion af klyngerne

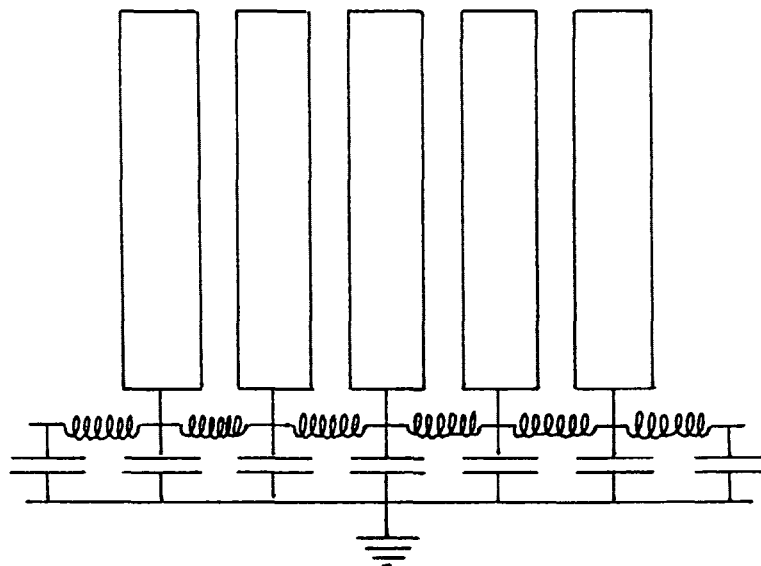
#### D.1.1 Tæller

Detektoren, eller tælleren, består af to micro channel plates fra GALILEO Electro-Optics Corporation. Det er 0,5 mm tykke glasplader med en diameter på 5 cm, der er fremstillet ved sammensmeltning af et stort antal meget små cylindre (diameter:  $10\text{ }\mu\text{m}$ , afstand mellem to centre:  $12\text{ }\mu\text{m}$ ). Det aktive areal på godt  $12\text{ cm}^2$  svarer således til ca.  $10^7$  kanaler. Disse har på indersiden en belægning af halvledermateriale, der frigør elektroner når det rammes. På hver side af pladen ligger en tynd film af krom, og når der lægges spænding herover, vil en løsrevne elektron i en kanal trækkes igennem, ramme væggen og løsrive flere elektroner, således at der dannes en elektronkaskade. Med to

a)



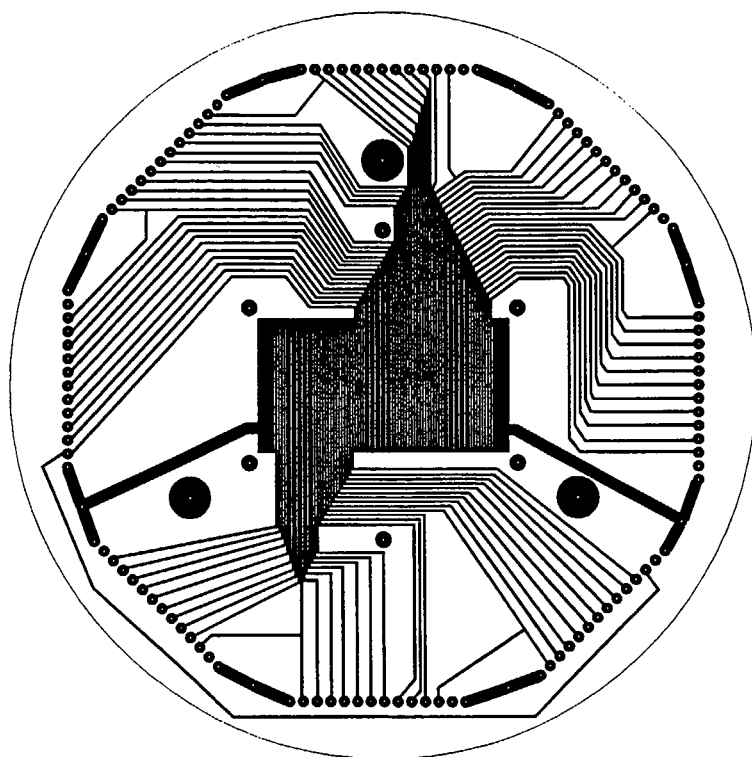
b)



**Figur D.1:** a) Skematisk opstilling af detektoren (ikke i mål). Klyngerne kommer ind fra oven, passerer et jordet gitter, og løsriver elektroner i nedslagspunktet. Som følge af den udefra påtrykte spændingsforskel ( $V \approx -2300$  V) dannes en elektronkaskade, som rammer en bane på printpladen nedenunder. b) De enkelte baner på printpladen er serieforbundet gennem delaylinjer af 2 ns. Den samlede forsinkelse over de 80 baner er således, ideelt set, 160 ns.



plader opnås en forstærkning på over  $10^6$ . Kanalerne er anbragt i en vinkel på  $8^\circ$  i forhold til akse mellem de to plader, og pladerne anbringes så de to kanalsæt hælder modsat (se figur D.1). Herved undgås for voldsomme baglæns accelerationer af evt. positive ioner, der kan give støj. Det sikrer endvidere at klyngerne ikke kan passere pladerne.

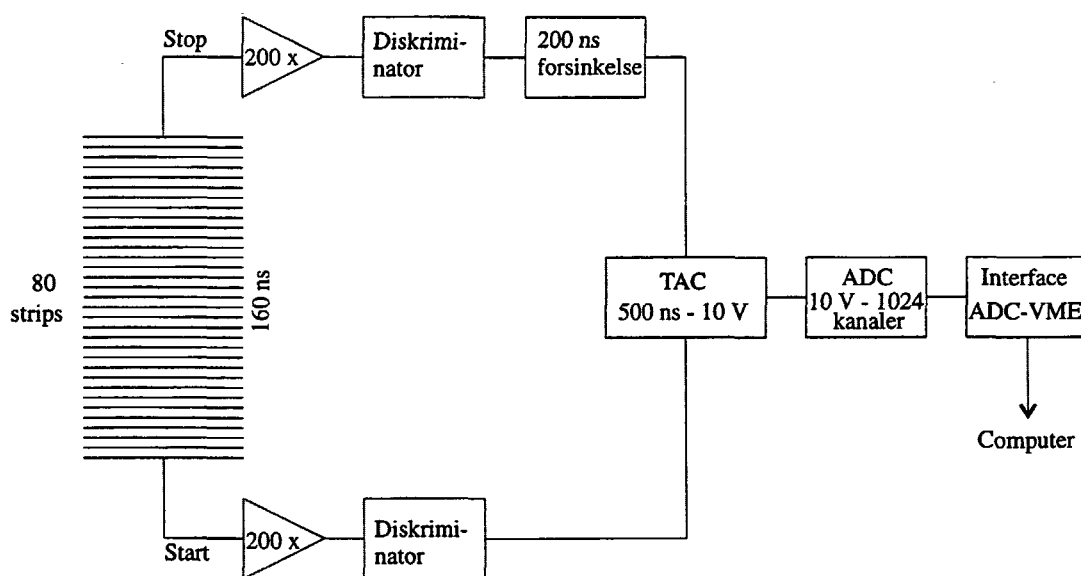


**Figur D.2:** Forsiden af printpladen (ca. 70% af naturlig størrelse). Bagsiden består af et jordplan. Hver strip har en bredde på 0,34 mm og afstanden mellem to strips er 0,17 mm. Delaylinjerne sidder i rundkreds på bagsiden, således at printbanerne går direkte ind på dem.

Efter de to micro channel plates er anbragt en printplade med 80 parallelle baner dækkende en samlet bredde på 4 cm. Når en elektronkaskade rammer en af disse baner, vil den opsplittes i to signaler, der løber hver sin vej gennem de tilkoblede delaylinjer. Således opnås et dobbelt signal, hvor tidsforskellen afspejler klyngens nedslagsposition. Et negativ af printpladen er vist i figur D.2.

### D.1.2 Dataopsamling

De to signaler fra delaylinjerne forstærkes. Ved hjælp af et par diskriminatorer omformes signalerne - der har varierende højde pga. at dæmpningen afhænger af nedslagspositionen - til to standardsignaler (firkantpulser) af veldefineret højde. Tidsforskellen kan herefter i en *Time to Amplitude Converter* omsættes til en pulshøjde, som igen vha. en *Analog-Digital Converter* omdannes til et binært signal, der optages i en kanal i computeren (se figur D.3). For at sikre at startsignalet altid kommer før stop, indlægges en ekstra forsinkelse på 200 ns i stoplinjen.



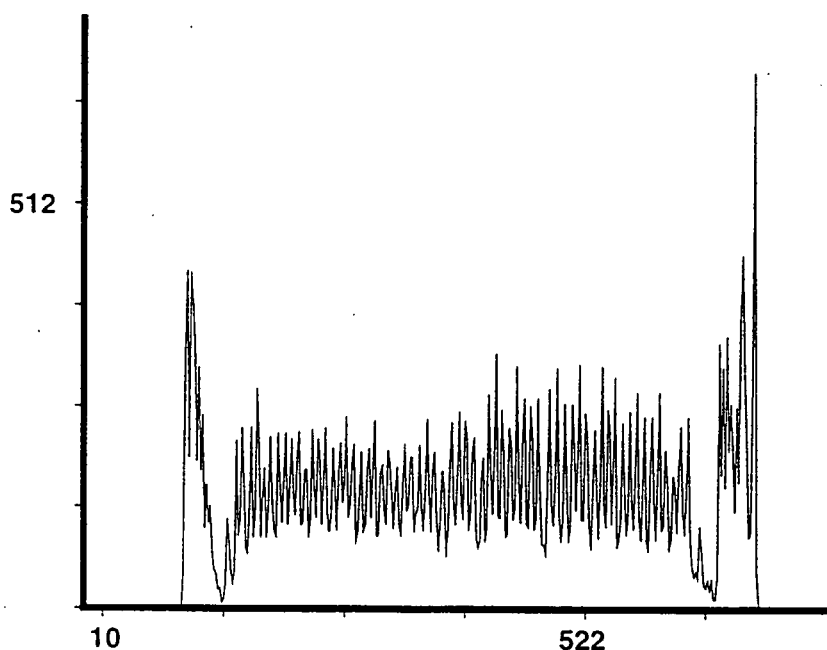
**Figur D.3:** Det opsplittede signal fra detektoren går gennem to adskilte linjer, hvor stopsignalet forsinkes yderligere. TAC'en omsætter tidsforskellen til et signal, der omfortolkes til et kanalnummer af ADC'en. Således optages et spektrum af tællinger i de forskellige kanaler i computeren.

Detektoren kan testes vha. en  $\alpha$ -kilde, der udsender en ensartet fordeling af partikler i alle retninger, således at alle strips i princippet rammes lige mange gange. Resultatet af en sådan test vises i figur D.4.

Følgende komponenter er anvendt:

EG&G ORTEC, VT120 Fast Preamplifier (350 MHz)

EG&G ORTEC/ESN, 8000 CF Octal Constant Fraction Discriminator



**Figur D.4:** Resultatet af en detektortest med  $\alpha$ -kilde. Der synes at være 63 velfungerende strips på midten, mens der er et problem i siderne. Dette skyldes muligvis induktive koblinger mellem de yderste strips, men det har ingen relevans for eksperimentet, da 60 strips er tilstrækkeligt til at detektere et moderbeam og tre døtre. Signal-støj-forholdet varierer mellem 2:1 og 3:1.

Borer + Co., Twin Delay Line, Type 701  
EG&G ORTEC, 566 TAC  
Canberra, ADC 8075

## D.2 Modifikation af detektoren

Den i figur D.2 viste printplade er en nykonstruktion i forhold til den tidligere anvendte detektor. Her sad delaylinjerne på en selvstændig plade, adskilt fra printpladen (der heller ikke havde noget jordplan på bagsiden). Forbindelsen mellem strips og delaylinjer formidledes af 80 løsthængende ledninger.

Den gamle detektor ophørte, af hidtil uforklarede grunde, med at virke efter nogle måneders brug, og handling var derfor påkrævet. Et af tiltagene for at bringe den tilbage i brugbar stand bestod i at indføre nye, hurtigere forstærkere. De gamle havde en *rise time*<sup>1</sup> på omkring 14 ns, mens de nye ligger på

<sup>1</sup>Rise time er defineret som den tid det tager en puls at stige fra 10 til 90% af sin maksimalværdi.

ca. 3 ns (350 MHz). Dette fører således i princippet til en bedre opløsning af signalerne fra forskellige printbaner, idet den af TAC'en aflæste tidsforskel mellem start- og stop-puls er mere veldefineret for smallere pulser.

Det viste sig imidlertid at være en åbning af Pandoras æske. De langsomme forstærkere havde tilsyneladende haft den bieffekt, at de udmidlede højfrekvent støj stammende fra refleksioner ved overgangen fra tilledningerne til delaylinjerne. De hurtigere forstærkere havde ikke denne filtervirkning, og følgelig reagerede TAC'en i mange tilfælde på falske signaler.

Formålet med den ny printplade er således at reducere støjen ved at begrænse mistilpasninger til et minimum. De kan ikke elimineres fuldstændig, men problemet kan yderligere mindskes ved at minimere løbetiderne, således at støjen har meget høj frekvens.

Forudsætningen for en sådan konstruktion er imidlertid at systemet er veldefineret, så løbetider og karakteristiske impedanser kan vurderes. Dette er årsagen til at det omtalte jordplan er indført, hvorved de enkelte printbaner bliver transmissionslinjer med nogenlunde kendte parametre.

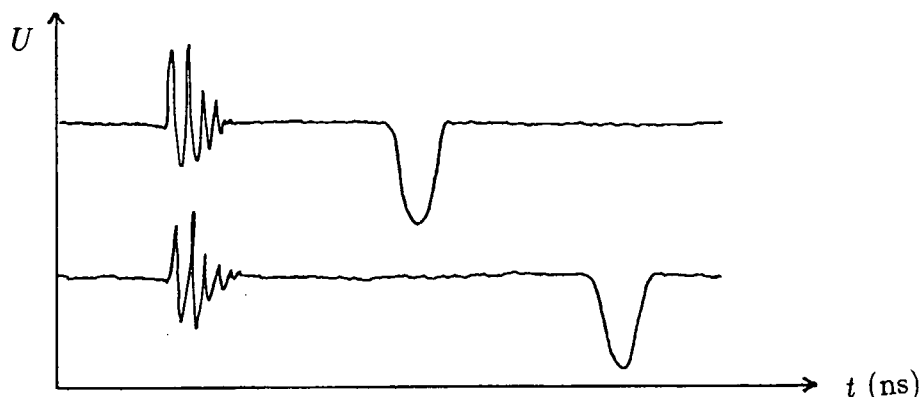
Vi skal først betragte årsagen til omtalte højfrekvente støj i den gamle detektor nærmere, hvorefter en vurdering af egenskaberne ved den ny printplade foretages. Det understreges at de følgende beregninger er udtryk for grove skøn, der blot kan give et fingerpeg om problemernes oprindelse.

### D.2.1 Højfrekvent støj

Støjen kunne afsløres vha. et oscilloskop, der viste et billede som på figur D.5. For at give et bud på oprindelsen af denne støj, skal vi kaste et kort blik på opbygningen af en delaylinje. En sådan er vist på figur D.6a, og består af en række serieforbundne selvinduktioner, der hver er parallelforbundet til en kapacitor, hvis anden plade er på jord. Det er med andre ord en ganske almindelig transmissionslinje, hvor udbredelseshastigheden er reduceret ved at bruge store værdier af  $L$  og  $C$ .

Hvis derimod situationen er som skitseret i figur D.6b, vil det ikke længere være en transmissionslinje, idet forbindelsen til jord er afbrudt over en vis frekvens. Et i A indkommende, højfrekvent signal vil kunne koble kapacitivt direkte til B, og højfrekvente Fourierkomponenter af en indkommende puls vil derfor passere "delaylinjen" uden forsinkelse, mens komponenter af lavere frekvens vil løbe gennem selvinduktionerne.

En kombination af mistilpasning mellem tilledninger og delaylinjer, samt utilstrækkelig jording af delaylinjerne, vil således kunne føre til et billede



**Figur D.5:** "Oscilloskop-billede" (tegnet efter hukommelsen) af signalerne fra de to 350 MHz forstærkere. Øverst ses startpulsen og nederst stop-pulsen, forsinket med et antal nanosekunder. Forud for begge går nogle højfrekvente ringninger med en periode af størrelsesorden 1 ns.

som det på figur D.5 viste.

I den gamle detektoropstilling bestod jordlinjen til delaylinjerne af en lille tråd af godt tre cm længde og ca.  $\frac{1}{2}$  mm tykkelse. Et estimat af impedansen for et signal på 1 GHz kan nu gøres.<sup>2</sup> Ifølge [10, s. 121] er selvinduktionen af en fri tråd med tykkelsen  $d$  og afstanden  $a$  til et jordplan givet ved:

$$L \approx 2\mu_r \ln \frac{4a}{d} \text{ [nH/cm]} \quad (\text{D.1})$$

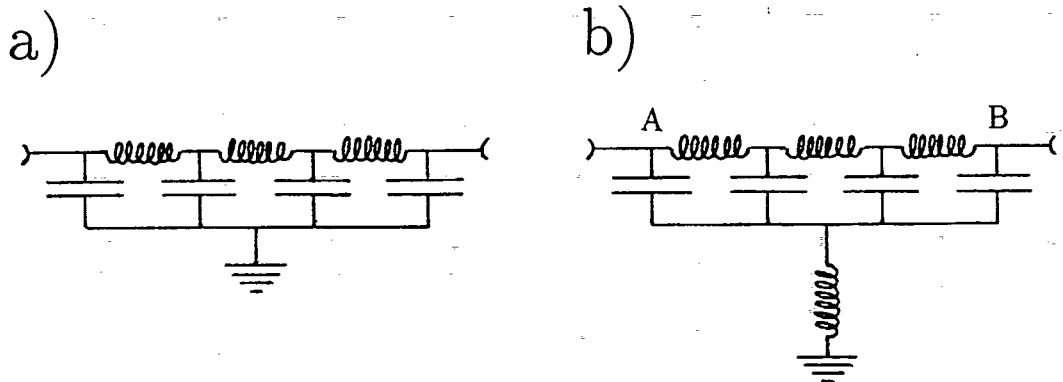
hvor  $\mu_r$  i vakuum er lig 1 og alle mål angives i cm. Idet  $a$  estimeres til 2 cm, giver dette en selvinduktion på ca. 10 nH/cm for jordledningen. Kapacitansen er tilsvarende givet ved:

$$C \approx \frac{\epsilon_r}{1,8 \ln \frac{4a}{d}} \text{ [pF/cm]} \quad (\text{D.2})$$

hvilket giver ca. 0,1 pF/cm, idet den relative permittivitet for vakuum sættes til 1. Heraf kan den karakteristiske impedans findes, idet ledningerne betragtes som værende tabsfri [22, s. 280]:

$$Z_0 = \sqrt{\frac{L}{C}} \approx 300 \Omega \quad (\text{D.3})$$

<sup>2</sup>Rise time for de uforstærkede start- og stop-pulser kunne vha. oscilloskopet vurderes til ca. 1 ns, hvilket giver en frekvens på ca. 1 GHz for den højeste betydende Fourierkomponent.



**Figur D.6:** a) Normal delaylinje. Det er i princippet blot en transmissionslinje med store  $L$  og  $C$ .

b) "Amputeret" delaylinje. Hvis jordforbindelsen er utilstrækkelig (dvs. hvis den har en impedans, som er sammenlignelig med eller større end delaylinjens karakteristiske impedans), vil den virke som en spændingsdeler, og signaler vil kunne udbredes direkte gennem kapacitorerne ved A og B.

I tabsfri transmissionslinjer vil udbredelseskonstanten kunne udtrykkes ved  $\gamma = j\omega\sqrt{LC} = j\frac{2\pi}{\lambda}$ , hvor  $j$  er den imaginære enhed. Hvis en linje af længden  $l$  kortsluttes, vil indgangsimpedansen være givet ved:

$$Z_i = Z_0 \tanh \gamma l = 2jZ_0 \tan \frac{2\pi l}{\lambda} \quad (\text{D.4})$$

Udbredeshastigheden i den her omtalte jordledning ( $v = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ ) er omtrent lig lyshastigheden, hvilket for GHz-signaler svarer til en bølgelængde på ca. 30 cm. Ledningen må derfor forventes at have en indgangsimpedans af størrelsesorden

$$Z_i = 2jZ_0 \tan \frac{\pi}{5} \approx j400 \Omega \quad (\text{D.5})$$

Dette er omtrent 8 gange så meget som delaylinjens karakteristiske impedans ( $50 \Omega$ ). Der er derfor slet ikke nogen jordforbindelse for GHz-signaler. At impedansen er givet ved en positiv imaginærdel, betyder at det induktive element er dominerende. Strømmen vil således være fasedrejet  $-\frac{\pi}{2}$  i forhold til spændingen.

I den ny konstruktion forbindes delaylinjernes jord-pins direkte til det indførte jordplan. Dette medfører i princippet at  $l \approx 0$ , hvorved indgangsimpedansen bliver nul, og jordforbindelsen er god - også for højfrekvenssignaler.

I den gamle opstilling havde forbindelseslinjerne mellem strips og delaylinjer en længde på mellem 10 og 15 cm. For  $v \approx c$  svarer dette nogenlunde til en løbetid frem og tilbage på 1 ns, svarende til støjens frekvens. Ud fra disse betragtninger er det derfor sandsynliggjort, at billedet på figur D.5 virkelig stammer fra mistilpasning mellem tilledninger og delaylinjer, kombineret med en svag jordforbindelse.

### D.2.2 Ny printplade

Med indførelsen af et veldefineret jordplan i den ny opstilling, vil de enkelte strips kunne betragtes som transmissionslinjer, og deres karakteristiske parametre kan dermed beregnes. Herefter kan også mistilpasningen vurderes.

Kapacitansen af printpladen er målt til 2,718 pF/cm<sup>2</sup>. Herudfra kan den relative permittivitet,  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , beregnes, idet

$$C = \frac{\epsilon}{a} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{a} \quad (\text{D.6})$$

hvor  $C$  er kapacitansen pr. arealenhed, og  $a$  er tykkelsen af printpladen, som er 0,16 cm. Således fås  $\epsilon_r = 4,9$ . Den specifikke kapacitet af en lige tråd med bredden  $d$ , parallel til et jordplan, er givet ved ligning D.2. Da bredden af printbanerne er 0,338 mm, giver det:

$$C = 0,93 \text{ pF/cm}$$

Induktansen er givet ved ligning D.1, og idet  $\mu_r$  sættes til 1, findes:

$$L = 5,9 \text{ nH/cm}$$

Heraf findes nu den karakteristiske impedans:

$$Z_0 = \sqrt{\frac{L}{C}} = 80 \Omega$$

Pulsens udbredelseshastighed på en strip er:

$$v = \frac{1}{\sqrt{LC}} = 1,35 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$$

Løbetiden frem og tilbage på en strip med længden 10 cm (maksimum) er således 1,5 ns, svarende til en frekvens på 0,7 GHz. Selvom ledningslængderne er søgt minimeret på den ny printplade, medfører den lavere udbredelseshastighed altså at støjens frekvens er stort set uændret.

Mistilpasningen mellem printbaner og delaylinjer kan også vurderes. Refleksionskoefficienten er defineret ved [22, s. 278]:

$$\rho_0 = \frac{Z_L/Z_0 - 1}{Z_L/Z_0 + 1} \quad (\text{D.7})$$

$Z_L$  er belastningsimpedansen for enden af transmissionslinjen og  $Z_0$  er den karakteristiske impedans.  $\rho_0$  udtrykker forholdet mellem den reflekterede og den transmitterede bølge ved enden af transmissionslinjen.

I dette tilfælde er  $Z_0 \approx 80 \Omega$ .  $Z_L$  er givet ved den karakteristiske impedans af delaylinjen ( $50 \Omega$ ), men da signalet kan løbe begge veje, svarer dette til en parallelforbindelse af to  $50 \Omega$  impedanser, hvorfor  $Z_L \approx 25 \Omega$ . Vi finder således:

$$\rho_0 \approx -0,5$$

Forholdet mellem den reflekterede og den transmitterede energi vil være givet ved  $\rho_0^2$ , og det ses således at  $\frac{1}{4}$  af energien reflekteres. Hvis den karakteristiske impedans af de løse tråde i den gamle opstilling antages at have været omkring  $300 \Omega$ , ville dette svare til at ca. 70% af energien reflekteredes ( $\rho_0 \approx -0,85$ ). Der er altså tale om en væsentlig reduktion af mistilpasningen i den ny konstruktion.

Den mindre mistilpasning og den bedre jording af delaylinjerne har tilsyneladende virket efter hensigten, idet ovenfor beskrevne støjproblem er stort set fraværende i den ny detektor.



# Litteratur

- [1] George Arfken. *Mathematical methods for physicists*. Academic Press, Inc., 1250 Sixth Avenue, San Diego, third edition, 1985.
- [2] N. W. Aschroft and N. D. Mermin. *Solid state physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [3] T. Baumert, R. Thalweiser, B. Weiss, and G. Gerber. *Z. Phys. D*, 26:131–134, 1993.
- [4] Richard Becker. *Electromagnetic fields and interactions*, volume I + II. Dover publications, Inc., New York, 1982.
- [5] R.S Berry and H. Haberland. Introduktion. In *Clusters of Atoms and Molecules*, volume 1, pages 1–12. Springer-Verlag, 1994.
- [6] S. Bjørnholm. Shell structure in atoms, nuclei and in metal clusters. In *Clusters of Atoms and Molecules*, volume 1, pages 141–162. Springer-Verlag, 1994.
- [7] S. Bjørnholm, J. Borggreen, H. Busch, and F. Chandezon. Electron shell structure and cluster abundances. In *Large clusters of atoms and molecules*. NATO ASI Series, Erice, June 1995.
- [8] S. Bjørnholm. Clusters, condensed matter in embryonic form. *Cont. Phys.*, 31(5):309–324, 1990.
- [9] Aage Bohr and Ben R. Mottelson. *Nuclear Structure*, volume 2. W. A. Benjamin, Inc., Massachusetts, 1975.
- [10] M. Boman and J. Fialla. *Elektronik Ståbi*. Teknisk Forlag A/S, 3 edition, 1981.
- [11] J. Borggreen, P. Chowdhury, N. Kebaïli, L. Lundsberg-Nielsen, K. Lützenkirchen, M.B. Nielsen, J. Pedersen, and H.D. Rasmussen. Plasma

- excitations in charged sodium clusters. *Phys. Rev. B*, 48(23):17507–17516, December 1993.
- [12] Matthias Brack. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3):677–729, July 1993.
- [13] C. Bréchnac, Ph. Cahuzac, J. Leygnier, and J. Weiner. Dynamics of unimolecular dissociation of sodium cluster ions. *J. Chem. Phys.*, 90(3), February 1989.
- [14] R.A. Buckingham. Exactly soluble bound state problems. In *Quantum Theory*. Academic Press, 1961.
- [15] K. Clemenger. Ellipsoidal shell structure in free-electron metal clusters. *Phys. Rev. B*, 32(2):1359–1362, July 1985.
- [16] K. Clemenger. *Spheroidal Shell Structure and Static Electric Polarizabilities of Alkali Metal Clusters*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1985.
- [17] D.A. Dahl and J.E. Delmore. *The SIMION PC/PS2 User's Manual, Version 4.0*. Idaho National Engineering Laboratory, EG&G Idaho Inc., P.O. Box 1625, Idaho Falls, ID 83415, April 1988.
- [18] W.A. de Heer. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 65(3):611–676, 1993.
- [19] W.A. de Heer, W.D. Knight, M.Y. Chou, and M.L. Cohen. In H. Ehrenreich and D. Turnbull, editors, *Solid state Physics*, volume 40, page 93. 1987.
- [20] W.A. de Heer, K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Châtelain, and W.D. Knight. Collective dipole oscillations in small sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 59(16):1805–1808, October 1987.
- [21] W. Ekardt. Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model. *Phys. Rev. B*, 29:1558–1564, February 1984.
- [22] Bent Elbek. *Elektromagnetisme*. Niels Bohr Institutet, 1994.
- [23] S. Frauendorf and V.V. Pashkevich. General axial shapes of sodium clusters. *Ann. Phys.*, 1995.

- 
- [24] A.E.S. Green. *Nuclear Physics*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1955.
- [25] P.M. Hansen. Produktion af kolde natriumklynger, 1996. Specialerapport, IMFUFA, RUC.
- [26] T. Hirschmann, J. Montag, and J. Meyer. Potential energy surfaces of sodium clusters. *Z. Phys. D* (*in print*).
- [27] F. James and M. Roos. *MINUIT*, March 1983. CERN Computer Centre Library: D506.
- [28] A. Jenkins and H.E. White. *Fundamentals of Optics*. McGraw-Hill Book Co, fourth edition, 1981.
- [29] R. O. Jones and O. Gunnarsson. Density functional formalism. *Rev. Mod. Phys.*, 61(3):689-740, July 1989.
- [30] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, 52:2141, 1984.
- [31] E. Lipparini and S. Stringari. Collective excitations in deformed alkali metal clusters. *Z. Phys. D*, 18:193-201, 1991.
- [32] Eugen Merzbacher. *Quantum mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, April 1963.
- [33] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 25(3):377-445, 1908.
- [34] S.G. Nilsson. Binding states of individual nucleons in strongly deformed nuclei. *Mat.Fys.Medd.Dan.Vid.Selsk.*, 29(16), 1955.
- [35] J.M. Pacheco and R.A. Broglia. Effect of surface fluctuations in the line shape of plasma resonances in small metal clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 62(12):1400-1402, March 1989.
- [36] T. Reiners, C. Ellert, M. Schmidt, and H. Haberland. Size dependence of the optical response of spherical sodium clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 74(9):1558-1561, 1995.
- [37] M. Seidl and M. Manninen. Mie plasmon in polyhedral metal clusters. *Z. Phys. D*, 33:163-165, 1995.
- [38] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W.A. de Heer, A. Scheidemann, and W.D. Knight. Surface plasma resonances in free metal clusters. *Phys. Rev. B*, 40(8):5417-5427, September 1989.

- [39] K. Selby, M. Vollmer, J. Masui, V. Kresin, W.A. de Heer, and W.D. Knight. Surface plasma resonances in free metal clusters. *Phys. Rev. B*, 40(8):5417–5427, September 1989.
- [40] V.M. Strutinsky. *Nucl. Phys. A*, 95:420, 1967.
- [41] V.M. Strutinsky. *Nucl. Phys. A*, 122:1, 1968.
- [42] C. Yannouleas and R.A. Broglia. *Phys. Rev. A*, 44(9):5793, 1991.

Liste over tidligere udkomne tekster  
tilsendes gerne. Henvendelse herom kan  
ske til IMFUFA's sekretariat  
tlf. 46 75 77 11 lokal 2263

- 
- 217/92 "Two papers on APPLICATIONS AND MODELLING  
IN THE MATHEMATICS CURRICULUM"  
by: Mogens Niss
- 218/92 "A Three-Square Theorem"  
by: Lars Kadison
- 219/92 "RUPNOK - stationær strømning i elastiske rør"  
af: Anja Boisen, Karen Birkelund, Mette Olufsen  
Vejleder: Jesper Larsen
- 220/92 "Automatisk diagnosticering i digitale kredsløb"  
af: Bjørn Christensen, Ole Møller Nielsen  
Vejleder: Stig Andur Pedersen
- 221/92 "A BUNDLE VALUED RADON TRANSFORM, WITH  
APPLICATIONS TO INVARIANT WAVE EQUATIONS"  
by: Thomas P. Branson, Gestur Olafsson and  
Henrik Schlichtkrull
- 222/92 On the Representations of some Infinite Dimensional  
Groups and Algebras Related to Quantum Physics  
by: Johnny T. Ottesen
- 223/92 THE FUNCTIONAL DETERMINANT  
by: Thomas P. Branson
- 224/92 UNIVERSAL AC CONDUCTIVITY OF NON-METALLIC SOLIDS AT  
LOW TEMPERATURES  
by: Jeppe C. Dyre
- 225/92 "HATMODELLEN" Impedansspektroskopi i ultrarent  
en-krystallinsk silicium  
af: Anja Boisen, Anders Gorm Larsen, Jesper Varmer,  
Johannes K. Nielsen, Kit R. Hansen, Peter Bøggild  
og Thomas Hougaard  
Vejleder: Petr Viscor
- 226/92 "METHODS AND MODELS FOR ESTIMATING THE GLOBAL  
CIRCULATION OF SELECTED EMISSIONS FROM ENERGY  
CONVERSION"  
by: Bent Sørensen

- 227/92 "Computersimulering og fysik"  
af: Per M. Hansen, Steffen Holm,  
Peter Maibom, Mads K. Dall Petersen,  
Pernille Postgaard, Thomas B. Schrøder,  
Ivar P. Zeck  
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen
- 228/92 "Teknologi og historie"  
Fire artikler af:  
Mogens Niss, Jens Høyrup, Ib Thiersen,  
Hans Hedal
- 229/92 "Masser af information uden betydning"  
En diskussion af informationsteorien  
i Tor Nørretranders' "Mærk Verden" og  
en skitse til et alternativ baseret  
på andenordens kybernetik og semiotik.  
af: Søren Brier
- 230/92 "Vinklens tredeling - et klassisk  
problem"  
et matematisk projekt af  
Karen Birkelund, Bjørn Christensen  
Vejleder: Johnny Ottesen
- 231A/92 "Elektrondiffusion i silicium - en  
matematisk model"  
af: Jesper Voetmann, Karen Birkelund,  
Mette Olufsen, Ole Møller Nielsen  
Vejledere: Johnny Ottesen, H.B. Hansen
- 231B/92 "Elektrondiffusion i silicium - en  
matematisk model" Kildetekster  
af: Jesper Voetmann, Karen Birkelund,  
Mette Olufsen, Ole Møller Nielsen  
Vejledere: Johnny Ottesen, H.B. Hansen
- 232/92 "Undersøgelse om den simultane opdagelse  
af energiens bevarelse og isærdeles om  
de af Mayer, Colding, Joule og Helmholtz  
udførte arbejder"  
af: L. Arleth, G.I. Dybkjær, M.T. Østergård  
Vejleder: Dorthe Posselt
- 233/92 "The effect of age-dependent host  
mortality on the dynamics of an endemic  
disease and  
instability in an SIR-model with age-  
dependent susceptibility  
by: Viggo Andreasen
- 234/92 "THE FUNCTIONAL DETERMINANT OF A FOUR-DIMENSIONAL  
BOUNDARY VALUE PROBLEM"  
by: Thomas P. Branson and Peter B. Gilkey
- 235/92 OVERFLADESTRUKTUR OG POREUDVIKLING AF KOKS  
- Modul 3 fysik projekt -  
af: Thomas Jessen
-

- 236a/93 INTRODUKTION TIL KVANTE  
HALL EFFEKTEN  
af: Anja Boisen, Peter Bøggild  
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen  
Erland Brun Hansen
- 236b/93 STRØMSSAMMENBRUD AF KVANTE  
HALL EFFEKTEN  
af: Anja Boisen, Peter Bøggild  
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen  
Erland Brun Hansen
- 237/93 The Wedderburn principal theorem and  
Shukla cohomology  
af: Lars Kadison
- 238/93 SEMIOTIK OG SYSTEMEGENSKABER (2)  
Vektorbånd og tensorer  
af: Peder Voetmann Christiansen
- 239/93 Valgsystemer - Modelbygning og analyse  
Matematik 2. modul  
af: Charlotte Gjerrild, Jane Hansen,  
Maria Hermannsson, Allan Jørgensen,  
Ragna Clauson-Kaas, Poul Lützen  
Vejleder: Mogens Niss
- 240/93 Patologiske eksempler.  
Om sære matematiske fisks betydning for  
den matematiske udvikling  
af: Claus Dræby, Jørn Skov Hansen, Runa  
Ulsøe Johansen, Peter Meibom, Johannes  
Kristoffer Nielsen  
Vejleder: Mogens Niss
- 241/93 FOTOVOLTAISK STATUSNOTAT 1  
af: Bent Sørensen
- 242/93 Brovedligeholdelse - bevar mig vel  
Analyse af Vejdirektoratets model for  
optimering af broreparationer  
af: Linda Kyndlev, Kare Fundal, Kamma  
Tulinus, Ivar Zeck  
Vejleder: Jesper Larsen
- 243/93 TANKEEKSPERIMENTER I FYSIKKEN  
Et 1:modul fysikprojekt  
af: Karen Birkelund, Stine Sofia Korremann  
Vejleder: Dorte Posselt
- 244/93 RADONTRANSFORMATIONEN og dens anvendelse  
i CT-scanning  
Projektrapport  
af: Trine Andreasen, Tine Guldager Christiansen,  
Nina Skov Hansen og Christine Iversen  
Vejledere: Gestur Olafsson og Jesper Larsen
- 245a+b  
/93 Time-Of-Flight målinger på krystallinske  
halvledere  
Specialerapport  
af: Linda Szkotak Jensen og Lise Odgaard Gade  
Vejledere: Petr Viscor og Niels Boye Olsen
- 246/93 HVERDAGSVIDEN OG MATEMATIK  
- LÆREPROCESSER I SKOLEN  
af: Lena Lindenskov, Statens Humanistiske  
Forskningsråd, RUC, IMFUFA
- 247/93 UNIVERSAL LOW TEMPERATURE AC CON-  
DUCTIVITY OF MACROSCOPICALLY  
DISORDERED NON-METALS  
by: Jeppe C. Dyre
- 248/93 DIRAC OPERATORS AND MANIFOLDS WITH  
BOUNDARY  
by: B. Booss-Bavnbek, K.P.Wojciechowski
- 249/93 Perspectives on Teichmüller and the  
Jahresbericht Addendum to Schappacher,  
Scholz, et al.  
by: B. Booss-Bavnbek  
With comments by W.Abikoff, L.Ahlfors,  
J.Cerf, P.J.Davis, W.Fuchs, F.P.Gardiner,  
J.Jost, J.-P.Kahane, R.Lohan, L.Lorch,  
J.Radkau and T.Söderqvist
- 250/93 EULER OG BOLZANO - MATEMATISK ANALYSE SET I ET  
VIDENSKABSTEORETISK PERSPEKTIV  
Projektrapport af: Anja Juul, Lone Michelsen,  
Tomas Højgård Jensen  
Vejleder: Stig Andur Pedersen
- 251/93 Genotypic Proportions in Hybrid Zones  
by: Freddy Bugge Christiansen, Viggo Andreasen  
and Ebbe Thue Poulsen
- 252/93 MODELLERING AF TILFÆLDIGE FÆNOMENER  
Projektrapport af: Birthe Friis, Lisbeth Helmgård  
Kristina Charlotte Jakobsen, Marina Mosbek  
Johannessen, Lotte Ludvigsen, Mette Bass Nielsen
- 253/93 Kuglepakning  
Teori og model  
af: Lise Arleth, Kåre Fundal, Nils Kruse  
Vejleder: Mogens Niss
- 254/93 Regressionsanalyse  
Materiale til et statistikkursus  
af: Jørgen Larsen
- 255/93 TID & BETINGET UAFHÆNGIGHED  
af: Peter Barremoës
- 256/93 Determination of the Frequency Dependent  
Bulk Modulus of Liquids Using a Piezo-  
electric Spherical Shell (Preprint)  
by: T. Christensen and N.B.Olsen
- 257/93 Modellering af dispersion i piezoelektriske  
keramikker  
af: Pernille Postgaard, Jannik Rasmussen,  
Christina Specht, Mikko Østergård  
Vejleder: Tage Christensen
- 258/93 Supplerende kursusmateriale til  
"Lineære strukturer fra algebra og analyse"  
af: Mogens Brun Reelfelt
- 259/93 STUDIES OF AC HOPPING CONDUCTION AT LOW  
TEMPERATURES  
by: Jeppe C. Dyre
- 260/93 PARTITIONED MANIFOLDS AND INVARIANTS IN  
DIMENSIONS 2, 3, AND 4  
by: B. Booss-Bavnbek, K.P.Wojciechowski

- 261/93 OPGAVESAMLING  
Bredde-kursus i Fysik  
Eksamensopgaver fra 1976-93
- 262/93 Separability and the Jones Polynomial  
by: Lars Kadison
- 263/93 Supplerende kursusmateriale til "Lineære strukturer fra algebra og analyse" II  
af: Mogens Brun Heefelt
- 264/93 FOTOVOLTAISK STATUSNOTAT 2  
af: Bent Sørensen
- 
- 265/94 SPHERICAL FUNCTIONS ON ORDERED SYMMETRIC SPACES  
To Sigurdur Helgason on his sixtyfifth birthday  
by: Jacques Faraut, Joachim Hilgert and Gestur Olafsson
- 266/94 Kommensurabilitets-oscillationer i laterale supergitre  
Fysikspeciale af: Anja Boisen, Peter Bøggild, Karen Birkelund  
Vejledere: Rafael Taboryski, Poul Erik Lindelof, Peder Voetmann Christiansen
- 267/94 Kom til kort med matematik på Eksperimentarium - Et forslag til en opstilling  
af: Charlotte Gjerrild, Jane Hansen  
Vejleder: Bernhelm Booss-Bavnbek
- 268/94 Life is like a sewer ...  
Et projekt om modellering af aorta via en model for strømning i kloakrør  
af: Anders Marcussen, Anne C. Nilsson, Lone Michelsen, Per M. Hansen  
Vejleder: Jesper Larsen
- 269/94 Dimensionsanalyse en introduktion metaprojekt, fysik  
af: Tine Guldager Christiansen, Ken Andersen, Nikolaž Hermann, Jannik Rasmussen  
Vejleder: Jens Højgaard Jensen
- 270/94 THE IMAGE OF THE ENVELOPING ALGEBRA AND IRREDUCIBILITY OF INDUCED REPRESENTATIONS OF EXPONENTIAL LIE GROUPS  
by: Jacob Jacobsen
- 271/94 Matematikken i Fysikken.  
Opdaget eller opfundet  
NAT-BAS-projekt  
vejleder: Jens Højgaard Jensen
- 272/94 Tradition og fornyelse  
Det praktiske elevarbejde i gymnasiets fysikundervisning, 1907-1988  
af: Kristian Hoppe og Jeppe Guldager  
Vejledning: Karin Beyer og Nils Hybel
- 273/94 Model for kort- og mellemdistanceløb  
Verifikation af model  
af: Lise Fabricius Christensen, Helle Pilemann, Bettina Sørensen  
Vejleder: Mette Olufsen
- 274/94 MODEL 10 - en matematisk model af intravenøse anæstetikas farmakokinetik  
3. modul matematik, forår 1994  
af: Trine Andreasen, Bjørn Christensen, Christine Green, Anja Skjoldborg Hansen, Lisbeth Helmggaard  
Vejledere: Viggo Andreasen & Jesper Larsen
- 275/94 Perspectives on Teichmüller and the Jahresbericht 2nd Edition  
by: Bernhelm Booss-Bavnbek
- 276/94 Dispersionsmodellering  
Projektrapport 1. modul  
af: Gitte Andersen, Rehannah Borup, Lisbeth Friis, Per Gregersen, Kristina Vejre  
Vejleder: Bernhelm Booss-Bavnbek
- 277/94 PROJEKTARBEJDSPEDAGOGIK - Om tre tolkninger af problemorienteret projektarbejde  
af: Claus Flensted Behrens, Frederik Voetmann Christiansen, Jørn Skov Hansen, Thomas Thingstrup  
Vejleder: Jens Højgaard Jensen
- 278/94 The Models Underlying the Anaesthesia Simulator Sophus  
by: Mette Olufsen(Math-Tech), Finn Nielsen (RISØ National Laboratory), Per Føge Jensen (Herlev University Hospital), Stig Andur Pedersen (Roskilde University)
- 279/94 Description of a method of measuring the shear modulus of supercooled liquids and a comparison of their thermal and mechanical response functions.  
af: Tage Christensen
- 280/94 A Course in Projective Geometry  
by Lars Kadison and Matthias T. Kromann
- 281/94 Modellering af Det Kardiovaskulære System med Neural Puls kontrol  
Projektrapport udarbejdet af:  
Stefan Frello, Runa Ulsøe Johansen, Michael Poul Curt Hansen, Klaus Dahl Jensen  
Vejleder: Viggo Andreasen
- 282/94 Parallelle algoritmer  
af: Erwin Dan Nielsen, Jan Danielsen, Niels Bo Johansen

- 283/94 Grænser for tilfældighed  
(en kaotisk talgenerator)  
af: Erwin Dan Nielsen og Niels Bo Johansen
- 284/94 Det er ikke til at se det, hvis man ikke  
lige ve' det!  
Gymnasimatematikens begrundelsesproblem  
En specialerapport af Peter Hauge Jensen  
og Linda Kyndlev  
Vejleder: Mogens Niss
- 285/94 Slow coevolution of a viral pathogen and  
its diploid host  
by: Viggo Andreassen and  
Freddy B. Christiansen
- 286/94 The energy master equation: A low-temperature  
approximation to Bässler's random walk model  
by: Jeppe C. Dyre
- 287/94 A Statistical Mechanical Approximation for the  
Calculation of Time Auto-Correlation Functions  
by: Jeppe C. Dyre
- 288/95 PROGRESS IN WIND ENERGY UTILIZATION  
by: Bent Sørensen
- 289/95 Universal Time-Dependence of the Mean-Square  
Displacement in Extremely Rugged Energy  
Landscapes with Equal Minima  
by: Jeppe C. Dyre and Jacob Jacobsen
- 290/95 Modellering af uregelmæssige bølger  
Et 3.modul matematik projekt  
af: Anders Marcussen, Anne Charlotte Nilsson,  
Lone Michelsen, Per Mørkegaard Hansen  
Vejleder: Jesper Larsen
- 291/95 1st Annual Report from the project  
LIFE-CYCLE ANALYSIS OF THE TOTAL DANISH  
ENERGY SYSTEM  
an example of using methods developed for the  
OECD/IEA and the US/EU fuel cycle externality study  
by: Bent Sørensen
- 292/95 Fotovoltaisk Statusnotat 3  
af: Bent Sørensen
- 293/95 Geometridiskussionen - hvor blev den af?  
af: Lotte Ludvigsen & Jens Frandsen  
Vejleder: Anders Madsen
- 294/95 Universets udvidelse -  
et metaprojekt  
Af: Jesper Duelund og Birthe Friis  
Vejleder: Ib Lundgaard Rasmussen
- 295/95 A Review of Mathematical Modeling of the  
Controlled Cardiovascular System  
By: Johnny T. Ottesen
- 296/95 RETIKULER den klassiske mekanik  
af: Peder Voetmann Christiansen
- 297/95 A fluid-dynamical model of the aorta with  
bifurcations  
by: Mette Olufsen and Johnny Ottesen
- 298/95 Mordet på Schrödingers kat - et metaprojekt om  
to fortolkninger af kvantemekanikken  
af: Maria Hermannsson, Sebastian Horst,  
Christina Specht  
Vejledere: Jeppe Dyre og Peder Voetmann Christiansen
- 299/95 ADAM under figenbladet - et kig på en samfunds-  
videnskabelig matematisk model  
Et matematisk modelprojekt  
af: Claus Dræby, Michael Hansen, Tomas Højgård Jensen  
Vejleder: Jørgen Larsen
- 300/95 Scenarios for Greenhouse Warming Mitigation  
by: Bent Sørensen
- 301/95 TOK Modellering af træers vækst under påvirkning  
af ozon  
af: Glenn Møller-Holst, Marina Johannessen, Birthe  
Nielsen og Bettina Sørensen  
Vejleder: Jesper Larsen
- 302/95 KOMPRESSORER - Analyse af en matematisk model for  
aksialkompressorer  
Projektrapport af: Stine Bøggild, Jakob Hilmer,  
Pernille Postgaard  
Vejleder: Viggo Andreassen
- 303/95 Masterlignings-modeller af Glasovergangen  
Termisk-Mekanisk Relaksation  
Specialerapport udarbejdet af:  
Johannes K. Nielsen, Klaus Dahl Jensen  
Vejledere: Jeppe C. Dyre, Jørgen Larsen
- 304a/95 STATISTIKNOTER Simple binomialfordelingsmodeller  
af: Jørgen Larsen
- 304b/95 STATISTIKNOTER Simple normalfordelingsmodeller  
af: Jørgen Larsen
- 304c/95 STATISTIKNOTER Simple Poissonfordelingsmodeller  
af: Jørgen Larsen
- 304d/95 STATISTIKNOTER Simple multinomialfordelingsmodeller  
af: Jørgen Larsen
- 304e/95 STATISTIKNOTER Mindre matematisk-statistisk opslagsværk  
indeholdende bl.a. ordforklaringer, resuméer og  
tabeller  
af: Jørgen Larsen



- 305/95 The Maslov Index:  
A Functional Analytical Definition  
And The Spectral Flow Formula  
  
By: B. Booss-Bavnbek, K. Furutani
- 306/95 Goals of mathematics teaching  
Preprint of a chapter for the forthcoming International Handbook of Mathematics Education (Alan J. Bishop, ed)  
By: Mogens Niss
- 307/95 Habit Formation and the Thirdness of Signs  
Presented at the semiotic symposium  
The Emergence of Codes and Intensions as a Basis of Sign Processes  
By: Peder Voetmann Christiansen
- 308/95 Metaforer i Fysikken  
af: Marianne Wilcken Bjerregaard,  
Frederik Voetmann Christiansen,  
Jørn Skov Hansen, Klaus Dahl Jensen  
Ole Schmidt  
Vejledere: Peder Voetmann Christiansen og  
Petr Viscor
- 309/95 Tiden og Tanken  
En undersøgelse af begrebsverdenen Matematik udført ved hjælp af en analogi med tid  
af: Anita Stark og Randi Petersen  
Vejleder: Bernhelm Booss-Bavnbek
- 310/96 Kursusmateriale til "Lineære strukturer fra algebra og analyse" (E1)  
af: Mogens Brun Heefelt
- 311/96 2nd Annual Report from the project  
LIFE-CYCLE ANALYSIS OF THE TOTAL DANISH ENERGY SYSTEM  
  
by: Hélène Connor-Lajambe, Bernd Kuemmel,  
Stefan Krüger Nielsen, Bent Sørensen
- 312/96 Grassmannian and Chiral Anomaly  
by: B. Booss-Bavnbek, K.P. Wojciechowski
- 313/96 THE IRREDUCIBILITY OF CHANCE AND  
THE OPENNESS OF THE FUTURE  
The Logical Function of Idealism in Peirce's  
Philosophy of Nature  
By: Helmut Pape, University of Hannover
- 314/96 Feedback Regulation of Mammalian  
Cardiovascular System  
By: Johnny T. Ottesen
- 315/96 "Rejsen til tidens indre" - Udarbejdelse af  
a + b et manuskript til en fjernsynsudsendelse  
+ manuskript  
af: Gunhild Hune og Karina Goyle  
Vejledere: Peder Voetmann Christiansen og  
Bruno Ingemann